RÉSULTATS

DES

CAMPAGNES SCIENTIFIQUES

DU

PRINCE DE MONACO

Ce Fascicule a été publié et le dépôt fait au Gouvernement à Monaco
le 30 Juin 1924

RÉSULTATS

DES

CAMPAGNES SCIENTIFIQUES

ACCOMPLIES SUR SON YACHT

PAR

ALBERT Ier

PRINCE SOUVERAIN DE MONACO

PUBLIÉS SOUS SA DIRECTION

AVEC LE CONCOURS DE

M. JULES RICHARD

Docteur ès-sciences, chargé des Travaux zoologiques à bord

FASCICULE LXVIII

Étude des huiles d'animaux marins provenant des campagnes scientifiques de S. A. S. le Prince Albert Ier de Monaco

(1897-1913)

Par HENRI MARCELET

AVEC QUATRE PLANCHES

IMPRIMERIE DE MONACO

1924

ÉTUDE

DES

HUILES D'ANIMAUX MARINS

PROVENANT

DES CAMPAGNES SCIENTIFIQUES

DE S. A. S. LE PRINCE ALBERT Ier DE MONACO

(1897 à 1913)

ÉTUDE

DES

HUILES D'ANIMAUX MARINS

PROVENANT

DES CAMPAGNES SCIENTIFIQUES
DE S. A. S. LE PRINCE ALBERT Ier DE MONACO

(1897 à 1913)

PAR

HENRI MARCELET

INTRODUCTION

Les huiles fournies par les animaux marins offrent des compositions très différentes ; les échantillons que nous avons étudiés en sont la preuve. Nous avons eu, en effet, la chance de trouver réunis dans les huiles préparées à bord des yachts de S. A. S. le Prince Albert de Monaco, lors de ses croisières scientifiques, des produits qui n'ont jamais été étudiés et de composition très éloignée. Les uns, ainsi qu'on le verra au cours de ce travail, sont des graisses liquides, tandis que d'autres sont des huiles parfois constituées, en majeure partie, par un hydrocarbure nouveau. Nous avions isolé ce dernier dès juillet 1914, la guerre vint, malheureusement, interrompre nos recherches ; des notes préliminaires parues dans le Bulletin de l'Institut Océanographique (**27-30**)[1] nous assurent cependant la priorité de certains résultats.

[1] Les chiffres imprimés en caractères gras entre parenthèses, renvoient aux numéros de l'*Index bibliographique* placé à la fin du Fascicule.

Nous avons divisé ce travail en cinq parties :

1° Propriétés physiques des huiles.

2° Propriétés chimiques.

3° Étude de la matière insaponifiable ; extraction d'un hydrocarbure.

4° Réactions colorées des huiles.

5° Résumé.

Nous avons décrit, pour chacune des déterminations, la technique que nous avons employée, car des différences notables sont souvent observées suivant la méthode adoptée. Nous nous sommes efforcé de n'employer que des méthodes utilisées couramment dans l'étude des corps gras. Nous avons dû, parfois, les modifier pour les adapter aux huiles spéciales que nous étudions, et nous avons noté les observations ou les critiques que la pratique nous avait fait relever.

Nous avons comparé, toutes les fois qu'il nous a été possible de le faire, nos résultats à ceux déjà publiés pour d'autres huiles en indiquant l'auteur de l'analyse, et à ceux que nous avons obtenus en analysant les huiles des collections du Musée Océanographique de Monaco.

On trouvera peut-être que certaines déterminations que nous avons effectuées sont d'un intérêt très secondaire et que nous aurions pu les négliger. Nous les avons faites cependant dans l'espoir qu'elles nous donneraient des indications intéressantes et nous n'avons pas été déçu, car ces analyses, exécutées parallèlement, nous ont fourni, d'une huile à l'autre, des résultats tellement éloignés, qu'il était nécessaire de préciser si ces différences étaient constantes pour toutes les déterminations. Le manque de matière première nous a limité dans ces recherches.

Cette étude, très incomplète, montre cependant l'intérêt considérable qu'il y aurait à poursuivre systématiquement l'analyse des huiles d'animaux marins. Le nombre relativement très restreint des huiles déjà analysées, que nous avons relevé au cours de nos recherches bibliographiques, doit encourager à poursuivre leur étude qui réservera des découvertes des plus intéressantes.

CÉTACÉS

Globicephalus melas Traill.

Pseudorca crassidens Owen.

TORTUE

Thalassochelys caretta Linné.

POISSONS (Sélaciens)

Centrophorus calceus Lowe.

— *squamosus* (Bonat.).

Centroscymnus cœlolepis Boc. et Cap.

Hexanchus griseus Rafinesque.

Harriotta raleyghiana Goode et Bean.

PREMIÈRE PARTIE

Propriétés physiques des huiles

POIDS SPÉCIFIQUE

Le poids spécifique a d'abord été déterminé par la méthode classique du flacon, puis nous avons simplifié la technique après de très nombreux essais parallèles, en nous servant tout simplement de ballons jaugés de 100 centimètres cubes à 15° à col long et très étroit. Leur capacité fut exactement vérifiée par pesée, une fois pour toutes, au moyen d'eau distillée à 15° et, dans la suite, les déterminations furent toujours effectuées à la même température. Tous nos résultats sont donc exprimés pour Eau 15° = 1.

Globicephalus melas	0.9215
— —	0.9202
— —	0.9336
Pseudorca crassidens	0.9234
Thalassochelys caretta	0.9326
Centrophorus calceus	0.8814
— — petits	0.8714
— *squamosus*	0.8690
— —	0.8683
— — grands	0.8753
Centroscymnus cœlolepis	0.8866
— —	0.8854
Hexanchus griseus	0.9095
Harriotta raleyghiana	0.9094

Il est intéressant de constater les différences très notables qui existent entre ces diverses huiles, ainsi que l'augmentation de la densité du troisième échantillon d'huile de *Globicephalus melas*, datant de 1907. Cette augmentation, due au rancissement, a déjà été signalée pour les huiles végétales, par Thomson et Ballantyne (**43**).

Les densités que l'on rapporte dans les ouvrages sur les corps gras, ou que nous avons nous-même déterminées sur des échantillons provenant des collections du Musée Océanographique de Monaco, sont en général, assez différentes de celles que nous avons obtenues. En voici une liste :

		Observateurs
Physeter macrocephalus	0.8799 - 0.8835	Bull
Hyperoodon rostratus.	0.8764	—
Delphinus globiceps	0.9266	—
Balæna mysticetus.	0.9170 - 0.9272	Lewkowitsch
— — claire	0.9274	Marcelet
— — dist. vapeur . .	0.9296	—
— — brun clair. . .	0.9264	—
Ziphius cavirostris	0.8798	—
Thalassochelys cortica à 25°. . .	0.9192	Sage (**41**)
— — à 42°5 . .	0.9198	Zdarek (**54**)
Somniosus microcephalus. . . .	0.9099	Tsujimoto (**46**)
— — claire . .	0.9137	Marcelet
— — brune. .	0.9154	—
Centrophorus acus.	0.8866	Tsujimoto (**46**)
Centroscyllium Ritteri	0.8979	—
Centroscymnus Owstoni	0.8926	—
Scymnus borealis	0.9163	Lewkowitsch (**22**, p. 979)
— —	0.9105 - 0.9130	Bull
Chlamydoselachus anguineus . .	0.8747 - 0.8885	Yoshiyuki Toyama (**53**)
Hexanchus corinus	0.9146	—
Heptanchus Deani.	0.9208 - 0.9162	Tsujimoto (**46**)
Chimæra Owstoni.	0.9054	Tsujimoto et Toyama (**48**)

INDICE DE RÉFRACTION

L'indice de réfraction est considéré depuis quelques années, à juste titre d'ailleurs, comme un des moyens de contrôle les plus importants des huiles. Les déterminations ont été faites à l'aide de l'oléoréfractomètre d'Amagat et F. Jean, et vérifiées au moyen du réfractomètre de Féry. Le premier de ces appareils est spécial pour l'étude des corps gras, tandis que le second permet de déterminer l'indice de réfraction de tous les liquides.

a) *Oléoréfractomètre d'Amagat et F. Jean.*

On détermine à l'aide de cet appareil (**18**) une différence de déviation évaluée arbitrairement par rapport à une huile type. On opère à 22° ou à 45° suivant le point de solidification du corps gras examiné.

Dans les deux cas on règle l'appareil en faisant coïncider l'ombre du collimateur avec l'une des deux échelles, suivant la température choisie. La graduation de l'appareil allant pour la température de 22° de — 20 à + 80 et pour 45° de — 40 à + 60, il est parfois nécessaire, ainsi qu'on le verra plus loin, de déplacer le o d'une certaine quantité. Il suffit alors de tenir compte de ce déplacement pour établir la déviation du corps examiné.

En outre il est bon d'effectuer deux déterminations pour chaque échantillon ; l'une est faite directement sur l'huile, l'autre a lieu après lavages de celle-ci à l'alcool à 95° chaud. Ces lavages se font dans une ampoule à décantation, puis l'huile est

desséchée en la chauffant très lentement dans une capsule sans dépasser 100°. Lorsque toute odeur d'alcool a disparu on laisse refroidir sous un exsiccateur et on l'examine. Ces lavages ont pour but d'enlever l'excès d'acidité, dû au rancissement, qui peut fausser les résultats.

Les examens ont, en général, été faits à 22°, seule l'huile de *Thalassochelys caretta* qui était trouble à cette température a du être examinée à 45°.

	Examen direct	Examen après lavages
Globicephalus melas	— 85	— 79
— —	— 85	— 80
— —	— 80	— 80
Pseudorca crassidens	— 79	— 74
Thalassochelys caretta (à 45°)	+ 24.2	+ 23.5
Centrophorus calceus	+ 67.7	+ 66.1
— — petits	+ 88.5	+ 81.0
— *squamosus*	+ 97	+ 95.5
— —	+ 98	+ 96.2
— — grands	+ 83	+ 78
Centroscymnus cœlolepis	+ 55	+ 52.2
— —	+ 53	+ 52
Hexanchus griseus	+ 3.2	+ 3.2
Harriotta raleyghiana	+ 18	+ 18

Ces déviations, extrêmement intéressantes, montrent nettement la différence énorme qui existe entre les huiles de Cétacés, de Tortue et de Poissons. Les premières correspondent au sens de la déviation des graisses des animaux terrestres, tandis que les autres concordent avec le sens de la déviation des huiles de Poissons. Nous avons vainement recherché dans les nombreuses analyses d'huiles, que nous possédons, si de pareilles déviations avaient été signalées. Nous rapportons celles que nous avons relevées en y joignant, comme précédemment, celles que nous avons nous-même déterminées. Parmi celles-ci il est très curieux de constater parmi les huiles de Cétacés la déviation positive de l'huile de Baleine, alors que tous les autres animaux de cette famille présentent des déviations négatives, concordant avec le sens des déviations que nous avons obtenues avec les huiles des Croisières.

		Observateurs
Physeter macrocephalus	— 12 à — 17.5	F. Jean
— —	— 13	Archbutt et Deeley
Hyperoodon rostratus	— 13	—
Balaena mysticetus	+ 42 à + 48	Pearman
— — dist. vapeur claire	+ 40	Marcelet
— — claire	+ 39	—
— — brun clair	+ 35.1	—
Ziphius cavirostris	— 26.5	—
Elephant de mer, n° 1	+ 20	—
— — n° 2	+ 21.5	—
Phoca groenlandica, claire, n° 1	+ 29.5	—
— — — n° 2	+ 27.3	—
— — brune	+ 33.5	—
— — brun clair	+ 32	—
— — natur. médicinale	+ 37	—

			Observateurs
Somniosus microcephalus, claire.		+ 25	Marcelet
Gadus morrhua		+ 40 à + 46	Lewkowitsch
— —		+ 43.5 à + 45	Dowzard
— — pharmaceutique		+ 38 à + 50	F. Jean
— — industrielle		+ 45 à + 53	—
— — brune-claire		+ 38	Marcelet
— — médicinale		+ 38	—
— — ambrée vierge		+ 34	—
— — claire		+ 38.7	—
— — brun clair industrielle. . .		+ 34	—
— — claire		+ 34	—
— — industrielle		+ 39.1	—
Clupea harengus, claire		+ 26.5	—
— — ambrée.		+ 26.5	—
— — brun foncé		+ 26	—

Nous avons alors vérifié nos déterminations en appliquant la formule de MM. Lebrasseur et Grassot (**19**) qui permet de transformer les déviations de l'oléoréfractomètre en déviations réfractométriques.

n = 1.4688 ± 0.00025 m. à 22° C
n = 1.4594 ± 0.00025 m. à 45° C
m = Déviation lue à l'oléoréfractomètre
n = Déviation réfractométrique

Nous avons obtenu :

Globicephalus melas.	1.4491
— —	1.4488
— —	1.4488
Pseudorca crassidens.	1.4503
Thalassochelys caretta (à 45°).	1.4652
Centrophorus calceus	1.4853
— — petits.	1.4890
— *squamosus*	1.4926
— —	1.4928
— —	1.4883
Centroscymnus cœlolepis	1.4818
— —	1.4818
Hexanchus griseus	1.4696
Harriotta raleyghiana	1.4733

Ainsi qu'on le verra plus loin, ces résultats concordent à peu de chose près, avec ceux obtenus à l'aide du réfractomètre de Féry.

b) *Déviation réfractométrique. Indice de réfraction.*

Cet indice a été déterminé à l'aide du réfractomètre universel de Féry, à 15° pour la plupart des huiles, et à 45° pour l'huile de *Thalassochelys caretta*.

Globicephalus melas.	1.4505
— —	1.4504
— —	1.4502

Pseudorca crassidens	1.4524
Thalassochelys caretta (à 45°)	1.4654
Centrophorus calceus	1.4855
— — petits	1.4885
— *squamosus*	1.4921
— —	1.4930
— — grands	1.4888
Centroscymnus cœlolepis	1.4840
— —	1.4830
Hexanchus griseus	1.4710
Harriotta raleyghiana	1.4738

Si l'on compare ces résultats à ceux que l'on obtient par le calcul, à l'aide de la formule de MM. Lebrasseur et Grassot, on ne constate, en somme, que des différences presque insignifiantes, si l'on songe que les lectures, dans l'oléoréfractomètre, sont relativement difficiles, lorsqu'on est obligé de décentrer totalement le volet pour observer des déviations aussi fortes que celles que nous avons obtenues :

	Observé	Calculé	Différences
Globicephalus melas	1.4505	1.4491	0.0014
— —	1.4504	1.4488	0.0016
— —	1.4502	1.4488	0.0014
Pseudorca crassidens	1.4524	1.4503	0.0021
Thalassochelys caretta	1.4654	1.4652	0.0002
Centrophorus calceus	1.4855	1.4853	0.0002
— — petits	1.4885	1.4890	0.0005
— *squamosus*	1.4921	1.4926	0.0005
— —	1.4930	1.4928	0.0002
— — grands	1.4888	1.4883	0.0005
Centroscymnus cœlolepis	1.4840	1.4818	0.0022
— —	1.4830	1.4818	0 0012
Hexanchus griseus	1.4716	1.4696	0.0020
Harriotta raleyghiana	1.4738	1.4733	0.0005

On peut donc considérer les déviations lues à l'oléoréfractomètre comme exactes.

Les déviations réfractométriques déjà publiées sont extrêmement nombreuses, nous en rapporterons seulement quelques-unes afin de les comparer aux déterminations que nous avons effectuées.

		Observateurs
Delphinus globiceps à 15°	1.4708	Utz
— — à 20°	1.4680	—
Ziphius cavirostris	1.4622	Marcelet
Éléphant de mer n° 1	1.4730	—
— — n° 2	1.4751	—
Thalassochelys corticata à 30°	1.4677	Sage
— — à 50°	1.4665	—
Centrophorus acus	1.4869	Tsujimoto (**16**)
Centroscymnus Owstoni	1.4790	—
Squatina japonica	1.4823 - 1.4833	—
— *vulgaris*	1.4830	Procter et Holmes (**39**)
Hexanchus corinus	1.4740	Toyama (**46**)

		Observateurs
Heptanchus Deani	1.4734 - 1.4795	Tsujimoto (**46**)
Chimæra Owstoni à 20°	1.4725	Tsujimoto et Toyama (**48**)
Pristiurus Eastmani	1.4772	Tsujimoto (**46**)
Scylliorhinus macrorhynchus	1.4725	—
Alopias vulpes	1.4786	—
Lamna cornubica	1.4829	—
Cetorhinus maximus	1.4772 - 1.4815	—
— —	1.4778	Marcelet
Prionace glaucus	1.4841	Tsujimoto
Carcharias japonicus	1.4775	—
Chlamydoselachus anguineus	1.4703 - 1.4725	Toyama (**53**)

POUVOIR ROTATOIRE

La détermination de la déviation du plan de la lumière polarisée a été effectuée sous une épaisseur de 200 millimètres, au polarimètre à champs concentriques de Pellin. Les résultats ont été transformés en décimales.

Globicephalus melas	+ 0.05
— —	+ 0.13
— —	+ 0.10
Pseudorca crassidens	+ 0.018
Thalassochelys caretta	— 0.06
Centrophorus calceus	— 2.70
— — petits	— 1.58
Centrophorus squamosus	— 1.18
— —	— 1.10
— — grands	— 1.66
Centroscymnus cœlolepis	— 3.50
— —	— 3.58
Hexanchus griseus	— 5.13
Harriotta raleyghiana	— 6.83

Cette détermination est généralement négligée ; cependant on peut se rendre compte de l'intérêt qu'elle comporte : les huiles de Cétacés, à déviation négative à l'oléoréfractomètre, ont un pouvoir rotatoire dextrogyre, et inversement, les huiles de Poissons à déviation positive sont douées d'un pouvoir rotatoire lévogyre.

Nous n'avons trouvé que quelques rares observateurs qui aient fait cette détermination.

		Observateurs
Balæna mysticetus	— 0.5	Liverseege (**31**)
Ziphius cavirostris	0	Marcelet
Phoca groenlandica	— 0.16	—
Halicore australis	— 0.1	Liverseege (**31**)
Roussette pointue	— 0.4	—
Brosmius brosme	— 0.5	—
Gadus morrhua	— 0.26	Thomson et Dunlop
Melanogrammus æglefinus	— 0.5	Liverseege (**31**)
Clupea harengus	— 0.20	Marcelet
Somniosus microcephalus	— 0.30	—

SOLUBILITÉ DES HUILES DANS L'ALCOOL ABSOLU A FROID

La solubilité des huiles dans l'alcool froid a été déterminée de la façon suivante : le poids d'un certain nombre de gouttes d'alcool absolu a été déterminé très exactement, puis le même nombre de gouttes mesuré avec le même tube, a été compté dans un petit tube à essai. D'autre part on a déterminé le poids exact d'un nombre connu de gouttes d'huile, de façon à connaître le poids d'une goutte. Dans le tube contenant l'alcool l'huile a été ajoutée peu à peu, en agitant après chaque addition, jusqu'à ce qu'un trouble persistant se produise. Connaissant le poids de l'alcool et le poids du nombre de gouttes d'huile ajoutée, on en déduit la solubilité de l'huile dans l'alcool ; par le calcul on ramène à 100 grammes d'alcool.

Globicephalus melas	Soluble en toutes proportions
— —	—
— —	—
Pseudorca crassidens	—
Thalassochelys caretta	3.14
Centrophorus calceus	3.48
— — petits	3.51
— *squamosus*.	3.21
— —	3.27
— — grands. . .	3.42
Centroscymnus cœlolepis.	3.37
— —	3.93
Hexanchus griseus	3.07
Harriotta raleyghiana	3.12

TEMPÉRATURE CRITIQUE DE DISSOLUTION INDICE DE CRISMER

M. Crismer (7) a observé que lorsqu'on laisse refroidir une solution d'un corps gras dans un solvant approprié il se produit à une température déterminée un trouble très net. La température à laquelle se produit le trouble est la température critique de dissolution. Ce point est, dans de grandes limites, indépendant des proportions de solvant et de matière grasse (13, p. 100).

Généralement, comme solvant, on emploie l'alcool à des degrés différents ; l'alcool fort dissolvant plus facilement les corps gras que l'alcool aqueux, donnera un indice de Crismer plus bas que si l'on opère avec un alcool dilué. On fait usage généralement d'alcool absolu ou d'alcool à 95°.

La détermination de la température critique de dissolution peut se faire par deux procédés : l'un, en tube ouvert, sera employé si cette température est inférieure à 70° ; l'autre, en tube fermé, si la température critique dépasse 70°. Cette différence de technique est due au point d'ébulition de l'alcool (78°). Si l'on opère en tube

ouvert, donc au-dessous de 70°, la petite évaporation de l'alcool n'influe pas sur la constante ; tandis que si la température est égale ou supérieure à 78°, il faut opérer dans une enceinte close, pour éviter l'évaporation totale de l'alcool.

Nous avons préféré employer ce dernier procédé et avons déterminé l'indice avec l'alcool absolu et l'alcool à 90°. Voici la technique suivie : dans un tube de verre mince de 6 à 8 millimètres de diamètre, fermé à une de ses extrémités, on introduit au moyen d'un tube effilé, et de façon à ne pas souiller les bords un certain nombre de gouttes (2 ou 3) de l'huile à examiner. On ajoute à l'aide d'un tube effilé de même diamètre, un volume d'alcool environ double de celui choisi pour le corps gras. On scelle au chalumeau le tube renfermant le mélange, puis au moyen d'un anneau de caoutchouc ou d'un fil de platine, on fixe ce tube contre un thermomètre de façon à ce que la substance et l'alcool soient au niveau du réservoir. On plonge le tout dans un bain de glycérine chauffé très lentement. Le ménisque qui sépare les deux liquides s'aplatit ; à ce moment on agite le tout verticalement sans sortir du bain, jusqu'à ce que l'homogénéité soit complète. On retire le feu et on laisse refroidir, tout en continuant à agiter, et en suivant attentivement la colonne thermométrique. On note la température dès que le mélange se trouble : c'est le point critique de dissolution.

Alcool absolu. — Ainsi qu'on l'a vu dans le chapitre précédent les huiles de Cétacés sont totalement solubles et en toutes proportions dans l'alcool absolu ; le mélange a été refroidi jusqu'à + 5°, aucun trouble ne s'est manifesté.

Globicephalus melas	Soluble en toutes proportions
— —	—
— —	—
Pseudorca crassidens	—
Thalassochelys caretta	74.0
Centrophorus calceus	77.0
— — petits	72.5
— *squamosus*	72.0
— —	74.0
— — grands. . .	74.5
Centroscymnus cœlolepis.	80.0
— —	80.0
Hexanchus griseus.	84.5
Harriotta raleyghiana	83.5

Alcool à 90°. Indice de Crismer. — Le titre de l'alcool qui a servi à cette détermination a été d'abord minutieusement vérifié à 15°.

Globicephalus melas	68.75
— —	70.00
— —	50.00
Pseudorca crassidens.	66.50
Thalassochelys caretta	153.00
Centrophorus calceus.	154.00
— — petits	152.00
— *squamosus*.	152.50

Centrophorus squamosus	153.00
— — grands	155.00
Centroscymnus cœlolepis	156.00
— —	156.50
Hexanchus griseus	159.50
Harriotta raleyghiana	158.00

L'acidité des huiles influe beaucoup sur cette détermination ; ainsi l'échantillon n° 3 de l'huile de *Globicephalus melas* voit sa température critique fortement descendre, par suite de son acidité élevée.

La différence d'indice entre les huiles de Cétacés et les autres huiles est très nettement marquée.

Nous rapportons les indices de Crismer que nous avons obtenus avec des huiles provenant des collections du Musée Océanographique de Monaco.

			Observateur
Balæna mysticetus	dist. vapeur claire	147.50	Marcelet
— —	claire	138.00	—
— —	brun clair	126.00	—
Phoca grœnlandica	claire n° 1	142.00	—
— —	claire n° 2	116.00	—
— —	naturelle médicinale	136.50	—
— —	brune	140.50	—
— —	brun clair	143.00	—
Somniosus microcephalus	claire	151.00	—
— —	brune	138.50	—
Gadus morrhua	brun clair	112.00	—
— —	médicinale	145.00	—
— —	ambrée vierge	142.00	—
— —	claire	135.00	—
— —	industrielle	132.00	—
— —	industr. brun clair	120.00	—
— —	industr. claire	128.50	—
— —	brune	92.00	—
— —	brun foncé	91.00	—
Clupea harengus	claire	138.50	—
— —	ambrée	132.50	—
— —	brun foncé	117.00	—

ÉCHAUFFEMENT SULFURIQUE. INDICE THERMIQUE

Maumené (**35**) a montré qu'en mélangeant un volume déterminé d'acide sulfurique concentré à un poids connu d'huile on obtenait une élévation de température qui est sensiblement constante.

M. Tortelli (**44**) a modifié heureusement le procédé de Maumené en imaginant un appareil spécial, le thermoléomètre [1] et en employant un acide sulfurique de densité rigoureusement fixée D = 1.8413 à 15°.

[1] Construit par MM. Martignoni et Mela, de Gênes.

Le thermoléomètre se compose de deux parties (Pl. 1, fig. 1) un récipient à doubles parois dans lesquelles on a fait le vide (tube de Dewar) d'une capacité de 75 centimètres cubes environ et un thermomètre, muni d'ailettes, d'une grande sensibilité, construit de manière à servir d'agitateur et à rendre ainsi promptement homogène la masse acide + huile au centre de laquelle plonge le réservoir du thermomètre.

Avant de procéder à un essai d'huile, il est indispensable de vérifier la concentration de l'acide que l'on emploie car les résultats diffèrent dans des proportions énormes si l'on utilise un acide d'un titre différent de la concentration indiquée par M. Tortelli.

Pour cela l'auteur indique de placer dans la cuve du thermoléomètre 20 centimètres cubes d'eau distillée, d'y plonger le thermomètre et de noter la température ; on verse alors 5 centimètres cubes d'acide. L'élévation de température doit être de 50° si l'acide est de concentration suffisante.

M. Marcille (**32**) a critiqué, avec juste raison, cette technique car il est difficile de trouver couramment dans le commerce un acide de la densité indiquée, et si l'on se sert d'un acide à 66° Baumé dans lequel on ajoute 15 pour 100, environ, d'acide de Nordhausen on obtient un mélange qui donne bien l'indice thermique indiqué, mais sa densité est notablement supérieure.

D'autre part, ainsi qu'il est dit plus haut, pour faire l'essai de cet acide type, il faut employer 5 centimètres cubes d'acide et 20 centimètres cubes d'eau, la température est très élevée (température initiale + 50°) d'où volatilisation plus ou moins rapide d'une certaine quantité d'eau qui provoque une certaine indécision dans la détermination de la température maxima. M. Marcille conseille alors, et nous l'avons vérifié maintes fois, de n'employer pour cet essai que 2 centimètres cubes d'acide ; dans ces conditions, l'élévation de température est seulement de 22° à 22°5.

La concentration de l'acide étant exacte, on procède alors à l'essai des huiles à examiner. Il est cependant nécessaire que ces dernières et l'acide aient la même température.

Vingt centimètres cubes d'huile sont mesurés dans la cuve ; on y plonge le thermomètre et l'on note la température : c'est le point initial de l'observation. On ajoute alors cinq centimètres cubes d'acide sulfurique type, que l'on fait couler sur l'huile en agitant doucement le mélange en roulant le thermomètre entre les doigts.

Dès que l'acide arrive au contact de l'huile, la température s'élève et elle continue à monter jusqu'à un maximum. Là, elle s'arrête, devient stationnaire pendant une ou deux minutes, après lesquelles elle redescend même si l'on continue l'agitation.

La température maxima ainsi obtenue indique la température finale de l'essai ; la différence entre cette température et celle qui est observée au début de l'expérience exprime l'*indice thermique* de l'huile examinée.

Lorsque l'élévation de température, produite par le mélange de l'huile et de l'acide est trop considérable, ce qui entraîne une décomposition de l'acide avec dégagement d'anhydride sulfureux, on dilue l'huile avec de l'huile d'olive dont on a, au préalable, déterminé l'indice thermique. On ramène ensuite par le calcul le résultat à l'huile pure non diluée; c'est ce que nous avons dû faire pour un certain nombre d'échantillons.

Globicephalus melas	27.5
— —	28.0
— —	44 0
Pseudorca crassidens	30.0
Thalassochelys caretta	94.75
Centrophorus calceus	137.0
— — petits	162.5
— *squamosus*	173 75
— —	172.0
— — grands	155.0
Centroscymnus cœlolepis	115.0
— —	117.5
Hexanchus griseus	53.0
Harriotta raleyghiana	»

Il est très intéressant de constater l'élévation notable de l'indice par suite du rancissement de l'échantillon 3 du *Globicephalus melas;* ensuite le dégagement considérable de chaleur avec les huiles de *Centrophorus.* En général les huiles siccatives présentent un échauffement supérieur à 115°, telle l'huile de lin 124°4, mais aucune huile de poisson n'a été signalée comme donnant des résultats aussi élevés.

	Technique		Observateurs
	Maumené	Tortelli	
Physeter macrocephalus	51		Archbutt
— +	45-47		Allen
Hyperoodon rostratus	42		Archbutt
— —	41-47		Allen
Delphinus phocæna	50		—
Balæna mysticetus	91		—
— —	85-86		Dobb
— —	92		Archbutt
— —	61		F. Jean
— — dist. vap. claire		100.5	Marcelet
— — claire		105	—
— — brun clair		102	—
— —		75-76	Villavecchia
Phoca groenlandica claire n° 1		90.5	Marcelet
— — claire n° 2		90.5	—
— — brune n° 1		90.0	—
— — brune n° 2		86.0	—
— — brun clair		95.75	—
— — médicinale		93.0	—
— — —	92		Allen
Somniosus microcephalus claire		63.0	Marcelet
— — brune		63.75	—

	Technique		Observateurs
	Maumené	Tortelli	
Gadus morrhua.	116		Bayne
— —	113		Allen
— — brun clair		83.5	Marcelet
— — médicinale		92.5	—
— — médic. ambrée vierge. . .		87.5	—
— — claire		92.5	—
— — industrielle		93.0	—
— — — brun clair. . .		95.0	—
— — — claire		87.5	—
— — brune		87.5	—
— — brun foncé		97.5	—
Clupea harengus claire		85.0	—
— — ambrée.		80.0	—
— — brun foncé.		77.5	—
Alosa menhaden.	126		Allen
— —	127-128		Archbutt
— —	123-128		Villavecchia

Parmi ces résultats il faut encore noter l'élévation notable de l'indice thermique fourni par l'huile de baleine; cette observation concorde avec celles que nous avons déjà signalées et qui montrent combien l'huile de ce cétacé diffère des huiles des autres animaux de cette famille.

POINT DE FUSION DES ACIDES GRAS

Cette détermination a été faite sur les acides gras préparés selon la méthode qui sera indiquée plus loin à propos de l'indice de Henher. On a employé le procédé du tube capillaire fermé. Pour cela un tube en verre mince du même diamètre que le thermomètre en 1/10 de degré, qui servira à faire la détermination, a été étiré à la lampe d'émailleur de façon à obtenir un tube capillaire à parois très minces. Chaque échantillon d'acide gras étant fondu et très limpide, on en aspire de petites quantités dans un tube ainsi préparé, tout en retirant et plongeant le tube dans le corps gras de façon à séparer les colonnes de corps gras par de petites bulles d'air. On aspire encore un peu, de façon à laisser un vide plus grand et l'on ferme le tube au chalumeau. On laisse alors les tubes dans un endroit frais ou une glacière, pendant deux jours de façon à obtenir un durcissement complet des acides gras.

Pour déterminer le point de fusion on fixe le tube capillaire au thermomètre au moyen d'une bague de caoutchouc, de façon que la partie du tube contenant le corps gras se trouve juste à la hauteur du réservoir. On suspend le thermomètre à un support au moyen d'un fil et on plonge le tout dans un grand vase de Bohême renfermant de l'eau de façon que la cuve thermométrique se trouve à trois ou quatre centimètres du fond et que le niveau du liquide soit de quelques centimètres seulement au-dessous de l'extrémité ouverte du tube capillaire.

On élève très lentement la température, tout en remuant, sans cesse, le liquide, avec le thermomètre de façon à répartir uniformément la chaleur. L'élévation de température ne doit pas dépasser 1° en 5 minutes. Et l'on suit attentivement l'aspect du corps gras et l'ascension du thermomètre. On note la température au commencement et à la fin de la fusion du corps gras, c'est la seconde détermination qui est généralement prise comme point de fusion.

Globicephalus melas	21.0
— —	21.0
— —	25.0
Pseudorca crassidens	21.2
Thalassochelys caretta	31.0
Centrophorus calceus	30.0
— — petits	33.0
— *squamosus*	30.5
— —	31.0
— — grands	31.0
Centroscymnus cœlolepis	26.0
— —	28.0
Hexanchus griseus	31.0
Harriotta raleyghiana	«

Les huiles de Cétacés diffèrent encore sensiblement des autres huiles : le rancissement de l'échantillon n° 3 du *Globicephalus melas* en a nettement augmenté le point de fusion.

Nous avons relevé quelques résultats dans les analyses antérieurement faites, mais nous n'avons trouvé aucune indication relatant le mode de préparation des acides gras ; nous les rapportons cependant à titre de comparaison.

		Observateurs
Physeter macrocephalus	21.4	Archbutt et Deeley
— —	13.3	Williams
Hyperoodon rostratus	16.1	Archbutt et Deeley
— —	10.3-10.8	Lewkowitsch
Balæna mysticetus	27	F. Jean
— —	14-18	Schweitzer et Lungwitz
— —	14-27	Villavecchia
Otaria Stelleri	29-30	—
Phocæna groenlandica	22-23	Chapman et Rolfe
— —	14-31	Villavecchia
Phoca fœtida	14	Schneider et Blumenfeld
Thalassochelys corticata	30.2	Zdarek (**54**)
Scylliorhinus macrorhynchus	26-27	Tsujimoto (**46**)
Cephaloscyllium umbratile	33-34	—
Lamna cornubica	27-28	—
Cynias manazo	31-32	—
Prionace glaucus	32.33	—
Chimæra Owstoni	26.5	Tsujimoto et Toyama (**48**)
Heptranchias Deani	31	Tsujimoto (**46**)

		Observateurs
Etmopterus frontimaculatus.	29.3	Tsujimoto (46)
Centroscyllium Ritteri	29-30	—
Zameus squamulosus	28-29	—
Squalus japonicus.	28-33	—
Centrophorus acus.	31-33	—
Squatina japonica	34-35	—
Thynnus vulgaris	31	Villavecchia
Gadus morrhua.	22-25	Parry
Clupea sprattus.	27.9	Henseval et Deny
Clupea harengus	30.32	Villavecchia

POINT DE SOLIDIFICATION DES ACIDES GRAS

Les acides gras, dont on a précédemment déterminé le point de fusion, ont servi à noter leur température de solidification; on s'est servi d'un gros tube à essai (diamètre 3^{cm} 5 - longueur 20^{cm}) plongeant dans un flacon à large ouverture et maintenu fixe, au moyen d'un bouchon fermant le col. Le tube est à moitié rempli avec l'échantillon d'acides gras fondus; on plonge dans le liquide un thermomètre au 1/10 de degré, suspendu à un support au moyen d'un fil. Le flacon empêche le refroidissement trop brusque des acides gras.

La température s'abaissant, la colonne de mercure descend progressivement, puis on observe un léger temps d'arrêt qui coïncide avec l'apparition dans le fond du tube de légers cristaux; à ce moment, on imprime au thermomètre un mouvement de rotation de façon à lui faire effectuer trois tours à droite, puis trois tours à gauche. Cette petite agitation provoque la solidification de la masse et l'on voit la colonne thermométrique remonter, puis se fixer, pendant un instant, avant de redescendre. Ce point maximum est le point de solidification du corps gras.

Globicephalus melas	18.1
— —	18.2
— —	21.0
Pseudorca crassidens.	16.0
Thalassochelys caretta	27.2
Centrophorus calceus.	27.1
— — petits.	29.2
— *squamosus.*	26.8
— —	27.0
— — grands.	26.5
Centroscymnus cœlolepis	23.3
— —	23.3
Hexanchus griseus	26.3
Harriotta raleyghiana	»

Le rancissement de l'échantillon 3 du *Globicephalus melas* a encore influé sur le point de solidification. En général nous avons constaté des différences moins

grandes entre les points de fusion et de solidification que celles rapportées dans les analyses déjà publiées; cela tient probablement au mode de préparation des acides gras.

		Observateurs
Physeter macrocephalus	16.1	Archbutt et Deeley
Hyperoodon rostratus.	10.1	—
Phocæna communis	18.0	Lewkowitsch
Balæna mysticetus.	22.9-23.9	—
Phoca groenlandica	15.5-15.9	—
— *fœtida*	17.0	Schneider et Blumenfeld
Thalassochelys corticata	28.2	Zdarek
Gadus morrhua.	17.5-18.4	Lewkowitsch
Clupea sprattus.	25.4	Henseval et Deny
Clupanodon melanosticta	28.2	Lewkowitsch

DEUXIÈME PARTIE

Propriétés chimiques des huiles

ACIDITÉ

La technique suivie pour la détermination de cet indice est celle imposée aux laboratoires officiels dépendant du Ministère de l'Agriculture français.

Réactif : solution alcoolique de potasse N/5. Mesurer 200 centimètres cubes de la liqueur de potasse qui sert à déterminer l'indice de saponification et ajouter assez d'alcool à 95° pour compléter un litre. Agiter pour rendre homogène et conserver dans un flacon bien bouché. Il peut arriver qu'avec le temps il se forme au sein du liquide alcalin un précipité blanc de carbonate de potasse. Il est alors de toute nécessité de jeter la liqueur sur un grand filtre à plis qu'on couvre par une plaque de verre. On utilise seulement le liquide clair.

Pratique de l'essai : introduire dans un vase en verre 20 centimètres cubes d'alcool amylique ou d'éther sulfurique, 5 à 10 gouttes d'une solution de phénolphtaléine, puis goutte à goutte une solution alcoolique 1/5 Normale de potasse ou de soude jusqu'à virage au rouge. Habituellement une seule goutte de liqueur alcaline produit ce résultat. Verser alors ce liquide dans un autre vase en verre dans lequel on a préalablement placé 20 grammes du corps à essayer et la lessive alcoolique de potasse étant placée dans une burette graduée, la laisser couler goutte à goutte dans le corps gras, en agitant constamment, jusqu'à ce que la coloration rose produite persiste au moins une dizaine de secondes. Noter alors le volume de solution alcaline employé et en déduire l'acidité de l'huile que l'on exprime ordinairement en acide oléique, bien qu'elle puisse être produite par d'autres acides. Comme le poids moléculaire de l'acide oléique est de 282, un litre de liqueur alcaline normale saturerait exactement 382 grammes d'acide oléique, donc 1 centimètre cube de liqueur à 1/5 Normale sature 282/5000 d'acide oléique, il en résulte que l'acidité de 100 grammes du produit essayé est exprimé en acide oléique :

$$5\,N \times \frac{282}{5000},\ \text{soit}\ N \times \frac{282}{1000} = 0.282\ N$$

Les solutions alcooliques d'alcali variant facilement de titre on ne cherche pas habituellement à avoir des liqueurs qui soient exactement normales à N/5 ; on se contente d'en déterminer la teneur en alcali en les titrant avec une solution décinormale d'acide sulfurique.

Il est indispensable de reprendre le titre des liqueurs alcooliques chaque fois que l'on procède à des essais effectués à un ou deux jours d'intervalle et à fortiori quand le temps écoulé est long.

Les variations constantes du titre de la solution alcoolique d'alcali nous ont amené au bout de peu de temps à abandonner cette technique pour suivre celle indiquée dans le Formulaire des Hôpitaux militaires : dix grammes d'huile sont pesés dans un vase à saturation et additionnés de 10 centimètres cubes d'alcool à 95° préalablement neutralisé en présence de phénolphtaléine et de 10 centimètres cubes de chloroforme. On titre l'acidité au moyen d'une solution aqueuse décinormale de soude, en présence de phénolphtaléine. Le nombre de centimètres cubes employé multiplié par 0.282 donne l'acidité de 100 grammes d'huile.

Les essais ont tous été faits plusieurs fois par l'une ou l'autre méthode ; nous rapportons seulement deux séries d'essais :

	A	B
Globicephalus melas	0.630	0.631
— —	0.078	0.076
— —	5.731	5.730
Pseudorca crassidens	0.289	0.289
Thalassochelys caretta	0.184	0.185
Centrophorus calceus	0.105	0.103
— — petits	0.026	0.027
— *squamosus*	0.057	0.057
Centrophorus squamosus	0.289	0.289
— — grands	0.026	0.027
Centroscymnus cælolepis	0.131	0.1305
— —	0.026	0.026
Hexanchus griseus	0.341	0.343
Harriotta raleyghiana	0.188	0.187

L'acidité très élevée du troisième échantillon d'huile du *Globicephalus melas* s'explique naturellement par suite de l'âge de l'huile. Ce rancissement a déjà modifié les propriétés physiques, il en sera de même pour les constantes chimiques.

L'acidité des huiles, signalée dans les ouvrages, ou que nous avons nous-même déterminée, est, en général, beaucoup plus élevée que les résultats rapportés ci-dessus.

			Observateurs
Balæna mysticetus,	franche, antarctique	0.56	Lewkowitsch
— —	arctique	1.90	—
— —	blanche brute	2.50	—
— —	jaune raffinée	10.6	—
— —	brune	37.2	—
— —	foncée raffinée	98.5	—

		Observateurs
Balæna mysticetus, dist. vapeur claire . . .	1.23	Marcelet
— — claire	8.76	—
— — brun clair.	18.22	—
Phoca groenlandica, claire nº 1	3.06	—
— — — nº 2	26.44	—
— — médicinale	8.35	—
— — brune nº 1	5.91	—
— — — nº 2	22.54	—
— — brun clair	3.89	—
Ziphius cavirostris	2.72	—
Thalassochelys corticata.	0.57-1.1	Lewkowitsch
Centrophorus acus	1.1	Tsujimoto
Centroscymnus Owstoni.	0.4	—
Squatina japonica.	0.4-1.0	—
Hexanchus corinus	0.49	—
Chimæra Owstoni.	2.1	Tsujimoto et Toyama
Somniosus microcephalus, claire	6.80	Marcelet
— — brune	15.30	—
Gadus morrhua, médicinale.	1.23	—
— — ambrée vierge	5.15	—
— — industrielle	15.21	—
— — brune	31.31	—
Clupea harengus, claire.	2.22	—
— — ambrée	14.60	—
— — brun foncé	25 74	—

INDICE D'IODE

L'indice d'iode exprime, en poids et pour cent, la quantité de métalloïde fixée par le corps gras. Deux méthodes sont généralement suivies pour déterminer cet indice. Nous avons suivi le procédé de Vijs, car les résultats qu'il fournit sont plus constants que ceux obtenus par la méthode de Hübl et le temps nécessaire à la réaction est beaucoup plus court.

Il est très important d'indiquer la technique suivie car les résultats diffèrent sensiblement suivant que l'on a suivi la technique de Hübl (13) ou celle de Vijs. Nous allons décrire ce dernier procédé que nous avons employé.

Préparation de la solution de chlorure d'iode. — On fait dissoudre, dans environ 2 kilogrammes d'acide acétique cristallisable, 18 grammes de trichlorure d'iode. La dissolution se fait assez facilement en agitant vigoureusement le mélange dans une bouteille en verre blanc. Quand tout le sel est dissous, on ajoute 20 à 25 grammes d'iode finement pulvérisé, on agite pendant quelques instants. La liqueur, jaune au début, brunit brusquement, par transformation du trichlorure en monochlorure. On laisse encore un petit instant en contact, afin d'être sûr que tout le sel est bien transformé et l'on décante la liqueur surnageant l'iode en excès. Il est inutile, en effet, d'en dissoudre une plus grande quantité. L'iode restant peut servir pour une autre opération.

Si l'on n'a pas de trichlorure d'iode on peut alors opérer de la façon suivante :

On dissout 13 grammes, environ, d'iode bisublimé dans un litre d'acide acétique cristallisable et l'on fait passer un courant de chlore pur et sec dans la solution jusqu'à ce que la coloration vire au jaune-orangé. Il faut alors boucher le flacon et laisser reposer la liqueur pendant au moins quarante-huit heures avant son emploi.

Dans les deux cas la concentration de la liqueur doit être telle que 30 cc. nécessitent 55 à 60 cc. de solution d'hyposulfite de soude pour les décolorer ; on vérifie approximativement ce titre en opérant sur 5 centimètres cubes.

L'acide acétique doit être pur, titrer 99 pour 100, et, chauffé avec le bichromate de potassium et l'acide sulfurique concentré, il ne doit pas se colorer en vert au bout d'un temps assez long.

Solution d'hyposulfite de sodium. — La solution que l'on emploie est légèrement plus forte que celle décinormale. On y ajoute, lors de sa préparation et avant son titrage une petite quantité de lessive de soude de façon à obtenir un liquide nettement alcalin. Cette addition d'alcali facilite la conservation et empêche la formation d'un précipité de soufre.

Cette alcalinité ne gêne en rien la détermination de l'indice d'iode par la méthode de Vijs car les solutions sont fortement acides. Pour déterminer le titre exact de cette solution on ne peut songer à employer une solution d'iode, on se sert alors d'une solution de bichromate de potassium.

Solution de bichromate de potassium. — 4 g. 91 de bichromate de potassium chimiquement pur, pulvérisé et désséché à 150° pendant une demi-heure, sont dissous dans une quantité suffisante d'eau distillée pour faire 1 litre à 15°. Cette solution est inaltérable ; 10 centimètres cubes mettent en liberté 0 gr. 127 d'iode.

Titrage de la solution d'hyposulfite. — L'iodure de potassium du commerce renferme souvent des traces d'iodate, qui seraient décomposées au contact d'un acide avec mise en liberté d'iode, aussi il y a lieu d'opérer ainsi : 2 à 3 grammes d'iodure sont placés dans un verre à précipité, ajouter 50 cc. d'eau distillée et après dissolution, 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré, puis quelques gouttes d'empois d'amidon. S'il s'est développé une teinte violette, due à la présence d'iode provenant de l'iodate, ramener au blanc par addition de quelques gouttes de solution d'hyposulfite.

Verser alors dans le verre 50 cc. de la solution de bichromate de potassium, ou, si la température diffère notablement de 15°, on en pèse 50 g. 175, la densité de la solution à 15° étant 1.0035.

On verse alors la solution d'hyposulfite en agitant continuellement, puis lorsque le liquide s'éclaircit on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon. On arrête l'adjonction d'hyposulfite à la goutte provoquant le virage.

Essai du tétrachlorure de carbone. Purification. — Le tétrachlorure de carbone qui servira à dissoudre le corps gras doit être absolument pur ; on s'en assure en

ajoutant du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique concentré : il ne doit pas se développer de coloration verte même au bout d'un temps assez long.

Détermination de l'indice d'iode. — On pèse dans des nacelles de platine ou plus simplement dans de petites cupules de verre 0 g. 50 d'huile, si son indice est inférieur à 100, ou 0 g. 30 si l'indice est plus élevé.

Les nacelles sont délicatement introduites dans des flacons de 500 cc. à petit goulot, bouchés à l'émeri ; on verse 10 ou 20 cc. de tétrachlorure de carbone pour dissoudre le corps gras et 35 cc. de la solution de chlorure d'iode, mesurés au moyen d'une burette à robinet ou d'une pipette automatique de Dupré.

Un flacon ne recevant que le tétrachlorure et la solution de chlorure d'iode est réservé pour l'essai à blanc.

Il est bon, afin d'éviter des pertes, de ne pas toucher le goulot des flacons soit en mesurant le chlorure d'iode, soit en remuant les flacons.

Après un contact d'un quart d'heure, pour les huiles à indice faible, de deux heures pour les autres, on procède au titrage de l'excès d'iode. Un temps de contact plus long ne modifie pas les résultats.

Dans chaque flacon, y compris le flacon témoin, on ajoute 20 cc. d'une solution aqueuse d'iodure de potassium à 10 pour 100 préparée au moment de l'emploi ; on agite vigoureusement, et l'on verse 100 cc. d'eau distillée. La solution titrée d'hyposulfite est alors ajoutée jusqu'à décoloration, l'empois d'amidon n'étant versé qu'à la fin de l'opération.

Connaissant le titre de la solution d'hyposulfite on calcule aisément la quantité d'iode contenue dans l'essai à blanc et dans les flacons contenant l'huile, la différence indique pour la prise d'essai la quantité d'iode absorbée par le corps gras. On ramène ensuite à 100 grammes.

Dans un précédent travail (**31**) nous avons montré que la température et un temps de contact supérieur à celui ci-dessus indiqué, ne modifiaient pas sensiblement l'indice d'iode, il est donc inutile de prolonger ce contact.

	A	B
Globicephalus melas	14.2	14.3
— —	13.3	13.45
— —	11.5	11.4
Pseudorca crassidens.	24.0	24.0

La quantité d'iode fixée par ces huiles étant très faible et bien inférieure à tous les résultats fournis par les autres Cétacés nous avons craint que le temps de contact (15 minutes) n'ait pas été suffisant. Aussi avons-nous procédé à une nouvelle série d'essais en faisant varier le temps de contact.

Temps de contact	A	B
15 minutes	13.3	13.4
30 minutes	13.2	13.1
1 heure	13.3	13.35
1 heure 45	13.1	13.2

De la constance de ces résultats, il résulte donc que les chiffres trouvés sont bien exacts.

Le rancissement du troisième échantillon d'huile de *Globicephalus melas* a abaissé sensiblement l'indice d'iode.

Les autres huiles nous ont fourni des résultats bien différents :

	A	B
Thalassochelys caretta	143	142.5
Centrophorus calceus	296	296
— — petits	263	262
— *squamosus*	320	321
— —	318	318
— — grands	316	315
Centroscymnus cœlolepis	220	221
— —	219	219
Hexanchus griseus	91	91
Harriotta raleyghiana	113.1	113

Ces résultats, ainsi que ceux fournis par les huiles de Cétacés publiés en 1913 et 1914 dans le Bulletin de l'Institut Océanographique (**27-28**), n'avaient jamais été obtenus par les auteurs ayant étudié, avant nous, des huiles d'animaux marins. Les chiffres que nous indiquions en 1914, étaient un peu plus faibles que ceux rapportés ci-dessus ; ces différences sont dues à ce que, primitivement, nous ne laissions pas l'huile suffisamment longtemps en contact avec la solution de chlorure d'iode. En effet une série d'essais nous montra que deux heures étaient nécessaires pour obtenir des résultats concordants, et constants.

	15 M	30 M	1 H	2 H	3 H
Thalassochelys caretta	143.0	142.8	142.9	143.1	142.9
Centrophorus calceus	224.0	240.0	280.0	296.0	296.0
— — petits.	222.0	235.2	250.2	263.0	263.1
— *squamosus*	225.0	239.0	270.0	320.0	320.3
— —	221.5	240.1	265.5	318.0	318.0
— — grands	222.0	241.3	260.0	316.3	316.4
Centroscymnus cœlolepis	208.0	210.2	218.3	220.0	220.2
— —	206.0	207.5	217.0	219.0	219.1
Hexanchus griseus	91.0	91.1	91.3	91.1	91.0
Harriotta raleyghiana	113.1	113.0	112.9	113.2	113.2

D'après ces résultats on voit donc l'absolue nécessité, pour ce genre d'huile, de laisser le produit en contact avec le réactif au moins pendant deux heures, pour le procédé de Vijs. Nous avons fait un essai, comme terme de comparaison, en employant la méthode classique d'Hübl. L'essai a été effectué avec l'huile de *Centrophorus calceus*.

	2 H	6 H	12 H	24 H	30 H
Centrophorus calceus	187.0	199.0	252.0	299.0	300.0

Les indices d'iode que l'on trouvait signalés dans les ouvrages ou publications, lors de nos premières notes préliminaires (6-VIII-1913 et 30-IV-1914) étaient tous très différents des indices que nous avions trouvés. Depuis, Tsujimoto (**15**)

et Chapman (1) ont publié des résultats qui se rapprochent de quelques-uns des nôtres, mais nous n'avons trouvé aucune analyse rapportant des indices aussi faibles que ceux fournis par les huiles de Cétacés que nous avons étudiées.

	Procédé employé		Observateurs
	Hübl	Vijs	
Physeter macrocephalus	84		Archbutt
— —	85.7-90.1		Bull
Hyperoodon rostratus	77.4		Mills et Akitt
— —	67.1-79.7		Bull
Delphinus phocæna	21.5		—
Balæna mysticetus	89-136		Lewkowitsch
— — dist. vap. claire		121	Marcelet
— — claire		123	—
— — brun clair		121	—
Ziphius cavirostris		66.02	—
Phoca groenlandica	142-152		Thomson et Ballantyne
— —	162.6		Thomson et Dunlop
— — claire n° 1		149	Marcelet
— — — n° 2		151	—
— — brune n° 1		152	—
— — — n° 2		129	—
— — brun clair		150	—
— — natur. médicinale		160	—
Thalassochelys corticata	112		Zdarek
— —	111		Sage
Centrophorus acus		233.5	Tsujimoto
Centroscymnus Owstoni		172.4	—
Hexanchus corinus		124.5	Toyama
Heptranchias Deani		118-166	Tsujimoto
Deania eglantina	259	261	—
Squalus Mitsukurii	352	344	—
Cirrhigaleus barbifer		91.3	—
Somniosus microcephalus claire		116	Marcelet
— — brune		117	—
— —		107	Tsujimoto
Scymnus borealis	111-114		Bull
Gadus morrhua	166-198		Lewkowitsch
— —	135-140		Bull
— — médic. Japon	154.5		Harwey
— —		181.3	Vijs
— — Amérique	135-172		Tolman
— — brune claire		159	Marcelet
— — médicinale		144	—
— — ambré-vierge		158	—
— — claire		168	—
— — industrielle		169	—
— — ind. brun-clair		152	—
— — — claire		158	—
— — brune		156	—
— — brun foncé		144	—
Clupea harengus	131-142		Bull
— —	123.5		Fahrion
— — claire		137	Marcelet
— — ambrée		137	—
— — brun-foncé		126	—

RAPPORT ENTRE L'INDICE D'IODE ET L'INDICE THERMIQUE

M. Tortelli (**44**) a montré qu'il existait, pour les huiles d'olive, un rapport entre l'indice d'iode et l'indice thermique ; nous avons recherché si les huiles que nous avions étudiées, présentaient un rapport entre ces deux déterminations.

	Vijs	Tortelli	Rapport
Globicephalus melas	14.2	27.5	0.51
— —	13.3	28.0	0.47
— —	11.5	44.0	0.28
Pseudorca crassidens	24.0	30.0	0.80
Thalassochelys caretta	143.2	94.75	1.51
Centrophorus calceus	296.0	137.0	2.16
— — petits	263.0	162.5	1.61
— *squamosus*	320.0	173.75	1.84
— —	318.0	172.0	1.84
— — grands.	316.0	155.0	2.03
Centroscymnus cœlolepis	220.0	115.0	1.91
— —	219.0	117.5	1.86
Hexanchus griseus	91.2	53.0	1.72

Négligeant les résultats qui ont été modifiés par suite de l'acidité des huiles, qui influe beaucoup sur l'échauffement sulfurique, il semblerait exister une certaine concordance dans les résultats malgré des écarts assez grands. Nous ne pensons pas, cependant, que cette constante puisse rendre de réels services analytiques, car la moindre altération de l'huile l'influence trop ; nous avons tenu, néanmoins, à l'établir.

INSAPONIFIABLE

Toutes les huiles renferment des matières insaponifiables généralement en quantité peu élevée. Certaines huiles d'animaux marins, au contraire, en renferment des quantités énormes. Nous allons d'abord décrire les procédés que nous avons suivis pour les doser, nous indiquerons, plus loin, dans un chapitre spécial, leur composition.

Nous avons d'abord employé la méthode de M. Halphen (**44**) qui, pour certaines huiles, nous a donné d'excellents résultats. Cette méthode est fondée, d'une part, sur la très grande solubilité des sulfo-acides gras et des sulfo-glycérides dans l'acide sulfurique et sur l'insolubilité des huiles minérales dans ce même réactif, et, d'autre part, sur la solubilité des huiles minérales dans le tétrachlorure de carbone, l'essence de pétrole et le chloroforme, dans lesquels les sulfo-dérivés sont insolubles en présence d'acide sulfurique.

Le dosage se fait alors de la manière suivante : 5 grammes d'huile sont dissous dans 50 cc. de tétrachlorure de carbone, d'essence de pétrole ou de chloroforme, puis on ajoute à cette solution goutte à goutte et en agitant sous un filet d'eau,

afin d'empêcher toute élévation de température, 2 cc. d'acide sulfurique à 66°. L'action terminée on verse encore une quantité suffisante d'acide (4 à 15 cc.) pour obtenir une bonne séparation des deux couches. On décante le tétrachlorure de carbone surnageant, sur un filtre sec et si le liquide filtré est jaune, on le décolore avec une pincée de noir animal, on filtre à nouveau sur un filtre sec. On recueille le filtrat dans une éprouvette graduée, on note exactement le volume, et on le distille. On termine l'évaporation dans une capsule tarée. On dessèche finalement à 105-110° jusqu'à poids constant. Du poids du résidu on déduit la teneur en insaponifiable de la prise d'essai.

Cette méthode nous a donné de très bons résultats avec les huiles suivantes et quel que soit le dissolvant employé. Les résultats ont été rapportés à 100 grammes de matière grasse.

	A	B
Globicephalus melas	1.31	1.31
— —	1.34	1.345
— —	1.74	1.74
Pseudorca crassidens	1.49	1.487
Thalassochelys caretta	1.32	1.30

Mais avec les autres huiles les résultats n'ont pas été satisfaisants. Pour le même dissolvant les résultats étaient comparables, mais ils différaient totalement si on le changeait.

Centrophorus calceus				
Chloroforme	19.42	20.10		
Tétrachlorure de carbone	40.41	41.32	41.40	40.80
Éther de pétrole	50.25	49.48		
Centrophorus calceus petits				
Chloroforme	27.58	27.34		
Tétrachlorure de carbone	45.33	45.75	46.00	
Éther de pétrole	63.20	64.10		
Centrophorus squamosus				
Chloroforme	26.20	25.98		
Tétrachlorure de carbone	59.95	60.10	60.60	
Éther de pétrole	62.51	62.90		
Centroscymnus cœlolepis				
Chloroforme	22.35	21.80		
Tétrachlorure de carbone	40.65	41.10		
Éther de pétrole	51.25			
Hexanchus griseus				
Chloroforme	1.27	1.35	1.29	
Tétrachlorure de carbone	1.77	1.80	1.74	
Éther de pétrole	2.76	2.58	2.70	

Ces résultats, concordants pour le même dissolvant, mais différents suivant la nature de ce dernier, nous amenèrent à penser que toute cette série d'huiles renfermait des produits susceptibles de se combiner à l'acide sulfurique, contrairement aux matières insaponifiables contenues dans les autres huiles. En outre ces divergences de solubilité sont assez curieuses à constater.

Devant ces chiffres fort différents et les quantités énormes de matières insaponifiables — du moins pour les quatre premières huiles — que ces procédés nous laissaient entrevoir, nous avons employé une nouvelle technique qui, non seulement, nous a permis de doser l'insaponifiable et de l'isoler, mais aussi de déterminer sur les savons un certain nombre de constantes.

Ce nouveau procédé dû à M. Leys (21) a été établi pour l'analyse des cires d'abeille et de Carnauba. Les huiles que nous étudions se rapprochant, par de nombreuses constantes de ces produits, nous avons appliqué cette technique à leur étude.

M. Leys s'est servi d'un ballon spécial qu'il avait fait construire [1] pour l'analyse des crèmes. Ce ballon (Pl. 1, fig. 2) à fond plat d'une capacité de 400 cc. est muni d'un col tangentiel très court, à bords rodés et fermé par un bouchon à l'émeri. Perpendiculairement au plan tangentiel du col, mais sur l'extrémité opposée du diamètre du ballon, se trouve un robinet d'écoulement identique à celui d'une boule à décantation ordinaire. L'appareil se complète d'un entonnoir, indépendant du col rodé, s'adaptant exactement à la tubulure du ballon et permettant l'introduction des substances qui gagnent le fond du vase sans souiller les parois du col. Si l'on veut en évaluer le poids, l'appareil étant préalablement taré avec son bouchon, il suffit, après avoir fermé le robinet, d'enlever l'entonnoir de le remplacer par le bouchon rodé et de peser à nouveau.

Pour effectuer un dosage d'insaponifiable on pèse ainsi 10 gr. d'huile, on ajoute 25 cc. de potasse alcoolique (alcool absolu, ou plus simplement à 95°, 1000 cc. potasse 45 gr.) et 50 cc. de benzine cristallisable. On adapte à la place du bouchon un réfrigérant ascendant, le ballon est plongé dans un bain-marie que l'on maintient à l'ébullition pendant une demi-heure.

En opérant ainsi la saponification se fait rapidement et l'on obtient un liquide parfaitement homogène. On soulève alors le réfrigérant et l'on verse, avec précaution, 50 cc. d'eau chaude, puis continuant à chauffer, l'on maintient encore l'ébullition pendant 10 à 15 minutes. On retire ensuite le feu. L'ébullition s'apaise et le liquide se sépare en deux couches, une couche inférieure légèrement trouble, solution alcoolique de savon, et une couche supérieure, limpide, transparente, jaunâtre, solution benzénique des alcools et des hydrocarbures.

On enlève le réfrigérant et on porte l'appareil sur un support en bois pour boule à décantation, en orientant le robinet vers le bas. Au bout d'un moment, quand la ligne de séparation des deux couches est bien nette on ouvre le robinet et on laisse écouler dans un ballon la couche inférieure bouillante.

On ferme le robinet, rajoute 50 cc. d'eau chaude et reporte l'appareil au bain-marie après avoir adapté le réfrigérant. On maintient de nouveau l'ébullition pendant 10 à 15 minutes, afin de laver la couche benzénique. On retire du feu et on répète l'opération précédente.

[1] Construit par M. J. Thurneyssen. Paris.

On évacue la couche aqueuse dans le ballon où se trouve déjà la solution savonneuse et on laisse ensuite s'écouler la solution benzénique dans une capsule ou une fiole conique tarée. Finalement on lave l'appareil avec un peu de benzine bouillante qu'on ajoute dans la capsule ou la fiole conique. Il suffit d'évaporer ou de distiller au bain-marie la benzine pour avoir la matière insaponifiable.

Par ce procédé on a d'une part les acides gras à l'état de savon de potasse et d'autre part la matière insaponifiable qu'il suffit de peser. Nous verrons plus loin l'usage que nous avons fait des acides gras.

Voici les poids d'insaponifiable, rapportés à 100 grammes d'huile, que nous avons obtenus ; ces résultats, vérifiés un très grand nombre de fois, en faisant varier le poids de la prise d'essai, ont toujours été très constants.

	A	B	C
Centrophorus calceus	60.87	60.47	60.61
— — petits	76.59	76.64	76.87
— *squamosus*	84.02	85.52	84.26
— —	86.64	86.27	86.39
— — grands . . .	72.43	71.36	71.87
Centroscymnus cœlolepis.	53.53	54.37	53.70
— —	53.14	53.08	53.02

Ces chiffres diffèrent notablement, ainsi qu'on le voit, de ceux fournis par le procédé Halphen.

Nous décrirons plus loin, lors de l'étude de la nature de l'insaponifiable, l'appareil que nous avons fait construire pour opérer sur de grandes quantités d'huile et nous indiquerons les essais complémentaires que nous avons été amené à faire sur le produit retiré de ce corps.

Lorsque nos analyses furent publiées en 1914 nous n'avions trouvé aucun résultat qui s'approchât d'eux, parmi les études, déjà parues, d'huiles d'animaux marins nettement déterminés. Seul Allen (**1**) analysant des huiles de requin, trouva bien en 1899 des teneurs élevées en matières insaponifiables, mais au lieu de les vérifier sur des échantillons authentiques, il conclut à une falsification. Depuis Mastbaum en 1915 (**34**), Tsujimoto en 1916 (**45**), Chapman en 1917 (**4**) notamment, étudièrent des huiles de poissons contenant des quantités de matières insaponifiables voisines de celles que nous avions signalées.

		Observateurs
Physeter macrocephalus. . . .	37.42	Villavecchia
Delphinus globiceps	2	—
— *phocæna*	16-17	—
Balæna mysticetus	0.92-3.72	Lewkowitsch
— —	1.26-1.37	Fahrion
— —	1.4 -3.4	Bull
Phoca groenlandica	0.3 -1.0	Villavecchia
Centrophorus acus	62.90	Tsujimoto
Centroscymnus Owstoni. . . .	46.30	—
Scymnus borealis.	10.20	Lewkowitsch
— —	20.8-21.8	Bull
— *lichia*	89.10	Chapman

		Observateurs
Squatina vulgaris	0.97	Procter et Holmes
Torpedo marmorata	21.97	Bull
Deania eglantina	72.88	Tsujimoto
Squalus Mitsukurii	87.32-90.17	—
— *japonicus*	10.4	—
Acanthias vulgaris	12.31	Lexow
Somniosus microcephalus	16.2	Tsujimoto
Hexanchus corinus	15.24	Toyama
Chimæra Owstoni	35.49	Tsujimoto et Toyama
Thynnus vulgaris	1.0 -1.8	Fahrion
Gadus morrhua	0.54-1.44	—
— —	0.6 -1.68	Lewkowitsch
Clupea sprattus	1.36	Henseval et Deny
Clupea sardina	0.48-1.01	Fahrion
Alosa menhaden	1.60	Thomson et Ballantyne

INDICE DE SAPONIFICATION

L'indice de saponification ou de Kœttstorfer est le nombre qui exprime en milligrammes la quantité de potasse (KOH) qui peut s'unir aux acides gras libres ou éthérifiés contenus dans un gramme de matière grasse.

Cette détermination a été faite de la façon suivante (**49**, p. 232) : 10 grammes d'huile, exactement pesés, ont été saponifiés au bain-marie par 50 cc. d'une solution alcoolique de soude ou de potasse à 10 pour cent environ. On prolonge l'action de l'alcali suffisamment longtemps pour qu'une petite quantité d'eau ajoutée au liquide ne provoque pas de trouble, un quart d'heure suffit généralement. On place alors dans un vase à expérience la même quantité de solution alcaline et l'on détermine exactement le titre, en présence de phénolphtaléine, au moyen d'une solution titrée d'acide sulfurique. Ensuite on fait la même opération avec l'huile saponifiée. La différence entre les deux essais donne la quantité de potasse qui s'est combinée aux acides gras libres ou éthérifiés contenus dans la prise d'essai.

	A	B
Globicephalus melas	254	254
— —	256	255
— —	262	262
Pseudorca crassidens	258	259
Thalassochelys caretta	196	197
Hexanchus griseus	141	142
Harriotta raleyghiana	112	112

L'élévation de l'indice de Kœttstorfer du 3e échantillon de *Globicephalus melas* est due au rancissement, cette huile datant de 1897.

En outre, nous avons constaté que si l'on effectue la saponification des huiles de squales selon la technique qui vient d'être indiquée, il se dégage une très forte odeur d'acide valérianique. Cet acide, ainsi qu'on le sait, a été nommé acide phocénique par Chevreul qui l'a trouvé dans les huiles de dauphin.

Pour les huiles contenant des quantités élevées de matières insaponifiables, la technique a dû être modifiée. La saponification a été effectuée d'après la technique de M. Leys, puis l'excès d'alcali a été titré, comme précédemment, dans la solution hydroalcoolique de savon. Un essai à blanc a été fait pour déterminer le titre de la solution alcaline, la différence entre les deux résultats a donné la quantité d'alcali combiné.

	A	B
Centrophorus calceus	70	72
— — petits.	43	44
— *squamosus*	31	31
— —	29	28
— — grands	54	55
Centroscymnus cœlolepis	75	75
— —	77	76.5

Il est curieux de noter les écarts notables d'une part entre les huiles de *Centrophorus calceus* et d'autre part entre les huiles de *Centrophorus squamosus*.

Les résultats trouvés dans le premier groupe des huiles étudiées se rapprochent d'un certain nombre d'indices déjà publiés; quant aux résultats du second groupe on peut les comparer à ceux obtenus par les auteurs qui ont publié leurs travaux depuis notre note préliminaire du 30 avril 1914.

		Observateurs
Physeter macrocephalus	123.4-147.4	Deering, Stoddart, Allen
— —	150.3	Fendler
— —	125.2-132.6	Lewkowitsch
Delphinus globiceps, corps	197.3	Moore (**36**)
— — tête	290.0	—
Phocæna communis	224.8	Lewkowitsch
Orca gladiator	208-258	—
Balæna mysticetus	178.3-188.6	—
— —	224.4	Allen
Ziphius cavirostris	102-107	Marcelet
Thalassochelys corticata	209	Zdarek
Centrophorus acus	71.6	Tsujimoto
Centroscymnus Owstoni	107.2	—
Squatina japonica	182-184	—
Chimæra Owstoni	135.3	Tsujimoto et Toyama
Deania eglantina	52.46	Tsujimoto
Squalus Mitsukurii	22.98-28.15	—
Scymnus lichia	22.5	Chapman
Cetorhinus maximus	86.0-109.4	Tsujimoto
— —	131-132	Marcelet
Chlamydoselachus anguineus	93.4-115.8	Tsujimoto
Erilepis zonifer	176.8	—
Gadus morrhua	182-188	Lewkowitsch
— —	168.3-188	Bull
— — brun-clair	179	Marcelet
— — médicinale	190	—
— — ambré vierge	187	—
— — claire	186	—
Clupea harengus	179-193.7	Bull
Engraulis encrasicholus	188.1	Buttensberg et Stüber

INDICE DE HEHNER

L'indice de Hehner est le poids des acides fixes et volatils insolubles dans l'eau et des matières insaponifiables lorsque celles-ci ne sont pas en quantité suffisante pour être séparées ; ce poids est rapporté à 100 grammes de matière grasse.

Un poids connu d'huile (**49**, p. 235), généralement 10 grammes, est saponifié, comme précédemment, puis additionné d'une assez grande quantité d'eau (100 cc. environ) ; on évapore au bain-marie jusqu'à réduction du volume à 50 cc. environ : tout l'alcool est ainsi chassé.

On a, au préalable, exactement déterminé la quantité d'acide sulfurique normal qu'il faut ajouter pour saturer, très exactement, l'alcali. On ajoute, dans chaque vase, contenant la solution aqueuse de savon, la même quantité d'acide sulfurique : les acides gras sont mis en liberté. De l'eau chaude est ajoutée de façon à élever le niveau du liquide jusqu'à la hauteur de l'eau du bain-marie. On chauffe encore le tout jusqu'à ce que les acides gras viennent former une couche absolument limpide au-dessus de la couche aqueuse. On abandonne au refroidissement, jusqu'au lendemain à la température du laboratoire ou mieux dans une glacière.

Les acides gras se solidifient et forment un gâteau ; une légère secousse le détache. Le liquide aqueux est décanté, sur filtre sans plis, taré (après dessication à 100°) et recueilli dans un grand ballon de deux litres environ. Lorsque tout le liquide a été filtré, on ajoute de l'eau bouillante jusqu'à la hauteur précédemment atteinte, de façon à ce que les acides gras, qui se sont liquéfiés au contact de la chaleur, occupent la même place que primitivement. Au moyen d'un agitateur, on brasse vivement le mélange, on le replace au bain-marie pour réunir les acides gras et on laisse refroidir. On recommence cinq fois l'opération, on filtre une dernière fois ; on fait tomber dans une capsule plate, tarée, le gâteau d'acides gras que l'on casse en petits fragments. Quant aux traces d'acides restées adhérentes au verre, on les détache au moyen d'un jet d'eau bouillante et on les reçoit sur le filtre taré. Lorsque celui-ci est bien égoutté on le détache de l'entonnoir et on le place, ainsi que les acides gras, sous la cloche à vide en présence d'acide sulfurique. On dessèche le tout à froid pendant deux jours, dans le vide, ce qui diminue les pertes par volatilisation. On repèse filtre et capsule, on a ainsi le poids total des acides gras insolubles dans l'eau.

	A	B
Globicephalus melas	64.93	64.95
— —	64.56	64.52
— —	61.11	61.12
Pseudorca crassidens	62.23	63.25
Thalassochelys caretta	91.86	91.73
Hexanchus griseus	93.07	92.98

On remarque la diminution de l'indice de l'échantillon 3 du *Globicephalus melas*, malgré une acidité très supérieure aux deux précédents.

Pour les huiles contenant de grandes quantités d'insaponifiable on a opéré, comme pour la détermination de l'indice de saponification en se servant du liquide hydroalcoolique privé des matières insaponifiables. Après évaporation de l'alcool, le savon a été décomposé et les acides gras mis en liberté ont été lavés comme précédemment.

	A	B
Centrophorus calceus	38.88	38.90
— — petits	21.55	21.44
Centrophorus squamosus	13.80	13.87
— —	13.26	13.24
— — grands	28.05	28.09
Centroscymnus cœlolepis	46.03	45.90
— —	46.58	46.60

On retrouve pour cet indice les mêmes différences entre les huiles de *Centrophorus calceus* et de *Centrophorus squamosus* que l'on avait observées pour l'indice de Kœttstorfer. Ces dernières possèdent un indice de Hehner très faible.

		Observateurs
Physeter macrocephalus	60-64	Allen
Hyperoodon rostratus	61-65	—
Delphinus globiceps, corps	93	Villavecchia
— — tête	66	—
Balæna mysticetus	93.5	Archbutt
Phoca groenlandica	92.8	Chapman et Rolfe
— *fœtida*	95.8	Schneider et Blumenfeld
— — var. *saimensis*	95.6	—
Deania eglantina	26.59	Tsujimoto
Squalus Mitsukurii	10.62	—
Acanthias vulgaris	79.28	Lexow
Scymnus borealis	86.9	Lewkowitsch
Squatina vulgaris	94.7	Procter et Holmes
Anarrichas lupus	92.2-92.4	Lexow
Thynnus vulgaris	95.79	Fahrion
Gasterosteus trachurus	95.78	—
Gadus morrhua	95.3	Lewkowitsch
— —	96.5	Fahrion
Merlucius æglefinus	93.3	Lewkowitsch
Clupea sprattus	95.1	Henseval et Deny
Clupea sardina	95.64	Fahrion
Clupanodon melanosticta	94.5-95.3	—
Salmo salar	95.02	Greiff (**12**)
Hexanchus corinus	97.70	Toyama

ACIDES SOLUBLES

Sous ce titre nous comprenons les acides fixes et volatils solubles dans l'eau (**49**, p. 438), provenant de la détermination de l'indice de Hehner.

La quantité d'acide sulfurique qui a été ajoutée étant exactement suffisante pour saturer toute la potasse ou la soude employée dans la détermination précédente, on peut titrer, à l'aide d'une solution déci ou centinormale, les acides solubles dans les eaux de lavages. Ces acides fixes et volatils solubles sont généralement exprimés en acide butyrique, c'est la notation que nous avons adoptée, en rapportant les résultats à 100 grammes de matière grasse.

	A	B
Globicephalus melas	16.75	16.80
— —	17.36	17.33
— —	17.98	17.95
Pseudorca crassidens	18.41	18.40
Thalassochelys caretta	2.02	2.03
Centrophorus calceus	0.63	0.60
— — petits	0.55	0.54
— *squamosus*	0.44	0.41
— —	0.43	0.44
— — grands	0.46	0.45
Centroscymnus cœlolepis	0.35	0.355
— —	0.29	0.29
Hexanchus griseus	0.77	0.78

La différence énorme entre les résultats fournis par les huiles de Cétacés et ceux donnés par les autres huiles est des plus frappantes. La forte teneur en acides solubles des premières les fait nettement rapprocher des graisses et non des huiles. En outre il est intéressant de noter que le 3me échantillon d'huile de *Globicephalus melas*, dont l'acidité est très élevée, ne possède pas un indice notablement supérieur aux deux autres échantillons plus récents.

Malgré nos recherches dans le nombre élevé d'analyses d'huiles d'animaux marins que nous possédons nous n'avons vu citer nulle part des résultats concernant cette détermination.

ACIDES VOLATILS SOLUBLES

Nous avons suivi la méthode Leffmann Beam, adoptée par le Ministère de l'Agriculture français (**13**, p. 133).

Il est nécessaire d'avoir une solution de soude obtenue en dissolvant 50 grammes de soude caustique à l'alcool, non carbonatée, dans 50 grammes d'eau; 2 centimètres cubes de cette liqueur doivent saturer 30 à 35 centimètres cubes de l'acide suivant : solution aqueuse d'acide sulfurique contenant 25 centimètres cubes d'acide, à 66° Baumé, par litre.

Le dosage se fait de la manière suivante. Dans une fiole conique, dite d'Erlenmeyer, d'une contenance de 300 cc. environ, introduire, au moyen d'un tube effilé, l'huile et en peser exactement 5 grammes ; verser dessus 20 cc. de glycérine, à 30° Baumé, 2 cc. de lessive de soude ou la quantité voisine de 2 cc.

qui est capable de saturer 30 cc. de la solution aqueuse d'acide sulfurique. Placer sur une toile métallique, chauffée par un bec Bunsen ouvert de telle façon que sa flamme trace sur la toile métallique un cercle rouge ayant, approximativement, la moitié du diamètre du fond de la fiole. Chauffer, en agitant, jusqu'à ce que la masse, qui, au début, mousse au point de déborder (ce que l'on évite en éloignant l'essai de la flamme) soit devenue tranquille, continuer à chauffer, sans agiter, jusqu'à obtention d'une masse parfaitement homogène, résultat obtenu en cinq à sept minutes environ ; s'assurer qu'il n'y a bien qu'une couche de liquide homogène, laisser refroidir quatre à cinq minutes sur un papier (pour isoler de la table), ajouter, avec précaution et d'abord goutte à goutte, pour prévenir tout débordement, 90 cc. d'eau bouillante dans laquelle le savon se dissout (en fournissant un liquide limpide) puis 50 cc. d'acide sulfurique, à 25 cc. par litre, et environ 0.1 de pierre ponce pulvérisée. Boucher la fiole avec un bouchon traversé par un tube de 10 centimètres, environ, de longueur et portant, en son milieu, une petite boule préalablement remplie de laine de verre, atteler à un réfrigérant descendant et distiller en chauffant vivement. La flamme du bec Bunsen doit s'étaler sur presque toute la surface inférieure de la fiole conique. De cette façon on distille facilement, en trente à trente cinq minutes, les 110 cc. de liquide nécessaires pour le titrage. Il est indispensable de distiller dans le temps indiqué et de recueillir le volume prescrit.

Faire tomber dans le ballon contenant le liquide distillé gros comme un pois de talc, boucher au liège, et retourner doucement et complètement le ballon sur lui-même de façon que le talc reste à la surface du liquide. Agiter alors énergiquement pendant une demi-minute en imprimant au ballon des secousses latérales très précipitées. Retourner à nouveau le ballon, filtrer le liquide, sans perte, sur un filtre sec et sans plis de 8 à 10 centimètres de diamètre, recueillir exactement 100 cc. et mesurer leur acidité au moyen d'alcali décinormal, en présence de phtaléine du phénol. Le nombre de centimètres cubes utilisés doit être multiplié par 1.1 pour donner la mesure de l'acidité contenue dans les 110 cc. représentant les 5 grammes de la prise d'essai.

Pour les huiles contenant beaucoup d'insaponifiable nous avons dû modifier la technique et voici comment nous avons opéré : 5 grammes d'huile ont été saponifiés selon la technique de M. Leys par 25 cc. de potasse alcoolique en présence de 50 cc. de benzine cristallisable. On a ensuite ajouté 50 cc. d'eau chaude ce qui a permis de séparer, dans un ballon taré, le savon alcalin ; la benzine a ensuite été lavée avec 40 cc. d'eau chaude, qui ont été réunis à la première solution aqueuse. On a donc dans ce ballon tout le savon plus un excès d'alcali, de l'alcool et un peu de benzine qui se dissout toujours, en petite quantité dans le milieu hydroalcoolique. On pèse le ballon et son contenu, on chauffe au bain-marie pour chasser l'alcool et la benzine, jusqu'à ce que le poids du liquide soit seulement de 50 à 60 grammes environ.

Ajouter alors une quantité suffisante d'eau pour que le poids total du contenu du ballon corresponde à 90 grammes : eau + (huile — insaponifiable) + 1 gramme environ de KOH.

Ceci fait on ajoute, comme précédemment, 50 cc. d'acide sulfurique et l'on continue l'opération comme pour une huile ordinaire. Cette technique ainsi modifiée nous a donné des résultats très concordants, nous rapportons seulement trois séries d'opérations, bien que nous en ayons effectué un plus grand nombre.

	A	B	C
Globicephalus melas	152.39	152.21	152.40
— —	152.94	152.90	152.89
— —	156.95	156.91	155.98
Pseudorca crassidens	158.44	158.21	158.37
Thalassochelys caretta	4.35	4.30	4.40
Centrophorus calceus	2.30	2.30	2.40
— — petits	2.40	2.45	2.40
— *squamosus*	2.50	2.45	2.50
— —	3.20	3.20	3.00
— — grands	2.00	2.10	2.10
Centroscymnus cœlolepis	8.40	8.35	8.30
— —	9.80	9.80	9.70
Hexanchus griseus	4.80	4.80	4.70

Si l'on multiplie ces résultats par 1.1, ainsi que l'a montré Mougnaud (**37**), on les transforme en indice de Reichert. On obtient :

Globicephalus melas	167.62
— —	168.23
— —	172.68
Pseudorca crassidens	174.28
Thalassochelys caretta	4.78
Centrophorus calceus	2.53
— — petits	2.64
— *squamosus*	2.75
— —	3.52
— — grands	2.20
Centroscymnus cœlolepis	9.24
— —	10.78
Hexanchus griseus	5.30

Ces résultats présentent un intérêt tout particulier, car à notre connaissance, aucune huile n'a donné des quantités d'acides volatils solubles aussi élevées que celles obtenues avec les huiles de *Globicephalus melas* et de *Pseudorca crassidens*. Le troisième échantillon de la première de ces huiles montre que le rancissement est dû à l'augmentation des acides gras volatils.

Voici les indices de Reichert que nous avons trouvés dans la bibliographie des huiles d'animaux marins.

		Observateurs
Physeter macrocephalus	0.60	Fendler
Hyperoodon rostratus	1.40	Allen
Delphinus globiceps, corps	5.60	Moore
— — tête	65.92	Villavecchia

		Observateurs
Delphinus phocæna, corps	81.92	Thomson et Dunlop
— — —	11-12	Allen
— — tête	47.77-56.00	Moore
Phocæna communis	42.10	Lewkowitsch
Balæna mysticetus	0.70-2.04	—
Phoca groenlandica	0.07-0.22	Chapman et Rolfe
— *fœtida*	1.12-1.69	Schneider et Blumenfeld
Thalassochelys corticata.	4.60	Zdarek
— —	4.80	Sage
Gadus morrhua	0.40-0.50	Lewkowitsch
— —	0.35-0.76	Parry
Clupea sprattus	2.40	Henseval et Deny
Alosa menhaden	1.20	Allen
— —	2-3	Villavecchia
Salmo salar	0.55	Greiff

ACIDES VOLATILS INSOLUBLES

Dans le dosage précédent les acides volatils insolubles ont été retenus par le talc resté sur le filtre et l'on en retrouve dans le tube du réfrigérent de l'appareil à distillation et dans le ballon de 110 cc.

Pour les réunir, enlever la fiole et le tube à boule, les remplacer par une autre fiole contenant de l'alcool à 90°, fermée par un bouchon donnant passage à un tube de verre qu'un caoutchouc permet de relier au réfrigérant descendant. Chauffer au bain-marie l'alcool de façon à en distiller 50 cc. qui suffisent parfaitement pour dissoudre les acides retenus par le réfrigérant.

Le filtre contenant le talc étant placé sur le ballon de 110 cc. qui renferme le distillatum inemployé, le crever avec un fil de platine puis le laver complètement avec les 50 cc. d'alcool distillés précédemment. Ajouter au liquide le filtre lui-même et quelques gouttes de phtaléine du phénol pour doser l'acidité avec une liqueur alcaline décinormale. Le nombre A de centimètres cubes employés doit subir deux corrections : il faut d'abord en retrancher l'acidité des 10 cc. de liquide aqueux, laquelle (d'après le titrage précédent des acides volatils solubles) est $\frac{V}{10}$, puis l'acidité due à l'alcool et que l'on détermine par un titrage direct effectué sur 50 cc., acidité C centimètres cubes d'alcali décinormal. Dès lors on a :

$$\text{acides volatils insolubles} = A - \left(\frac{V}{10} + C\right)$$

	A	B	C
Globicephalus melas	3.8	3.8	3.8
— —	3.5	3.5	3.4
— —	3.9	3.9	4.1
Pseudorca crassidens.	4.2	4.15	4.2
Thalassochelys caretta	1.1	1.1	1.0
Centrophorus calceus.	0.8	0.9	0.9
— — petits	0.6	0.9	0.9

	A	B	C
Centrophorus squamosus.	1.0	1.0	1.1
— —	1.0	1.1	0.9
— — grands	0.7	0.8	0.7
Centroscymnus cœlolepis	1.9	1.8	1.85
— —	1.9	1.9	1.9
Hexanchus griseus	1.4	1.4	1.45

Comme précédemment, si l'on multiplie par 1.1 tous ces résultats on les transforme en indice de Reichert.

Globicephalus melas.	4.18
— —	3.74
— —	4.29
Pseudorca crassidens	4.62
Thalassochelys caretta.	1.21
Centrophorus calceus	0.88
— — petits	0.99
— *squamosus*	1.10
— —	1.10
— — grands	0.77
Centroscymnus cœlolepis	2.09
— —	2.09
Hexanchus griseus	1.54

Cet indice, cependant intéressant n'a pas dû être déterminé car nous n'avons trouvé aucun résultat dans les travaux déjà publiés sur les huiles d'animaux marins.

ACTION DU BROME SUR LES HUILES

Lorsque l'on ajoute du brome aux huiles dissoutes dans de l'éther légèrement acidulé avec de l'acide acétique et refroidi, il se produit parfois un précipité plus ou moins abondant de dérivés bromés, dus à la combinaison du brome avec les acides gras non saturés et avec les éléments non saturés de l'insaponifiable.

Hehner et Mitchell (**15**) ont indiqué une technique qui nous a donné de bons résultats : on pèse dans une fiole conique bouchée à l'émeri ou dans un simple verre de Bohême sans bec, 1 à 2 grammes d'huile, on ajoute 40 cc. d'éther additionné de quelques centimètres cubes d'acide acétique cristallisable ; le mélange refroidi dans de la glace pilée, est additionné goutte à goutte et lentement de brome jusqu'à ce que la solution reste brune. On bouche le flacon, ou si l'on a opéré le mélange dans un verre de Bohême on place sur l'ouverture un verre de montre l'obturant bien. Le tout est abandonné au repos, dans la glace, pendant trois heures.

On a préparé d'avance soit un creuset de Gooch dont le fond est garni d'amiante, soit un simple entonnoir en verre dont la douille est obturée par un tampon d'amiante bien tassé. Il est bon de l'imbiber d'alcool à 95° pour obtenir un meilleur feutrage ; on dessèche à l'étuve à 100° jusqu'à élimination totale de l'alcool. On en fait la tare.

Le dérivé bromé est alors filtré ; il est bon de s'aider de la trompe pour hâter l'opération. Le petit tour de main suivant nous a donné toute satisfaction : on choisit une fiole conique tubulée dont le goulot est plus grand que le creuset de Gooch, on découpe dans une lame de caoutchouc ou plus simplement dans du cuir souple une plaque recouvrant largement l'orifice supérieur de la fiole conique. On y pratique une ouverture suffisante pour faire passer l'extrémité inférieure du creuset ou la douille de l'entonnoir ; par une simple pression on amène l'adhérence nécessaire pour que le vide aspire le liquide contenu dans le creuset ou l'entonnoir. Le liquide filtre ainsi très rapidement, on lave le précipité à plusieurs reprises avec de l'éther froid, jusqu'à ce que toute coloration jaune ait disparu. On lave rapidement à l'éther l'extrémité extérieure du creuset ou de l'entonnoir, dans le cas où des traces d'huile l'auraient maculée, on l'essuie soigneusement et on le porte dans une étuve réglée à 100°, pour le dessécher, jusqu'à poids constant.

Cette technique analogue au principe de celle donnée par Henrik Bull et J. C. F. Johannessen (2) nous a donné des résultats très concordants.

Globicephalus melas	Pas de précipité
— —	—
— —	—
Pseudorca crassidens	—
Centrophorus calceus	54.10
— — petits	54.21
Centroscymnus squamosus	50.07
— —	49.91
— — grands	49.07
— *cœlolepis*	27.55
— —	27.62
Hexanchus griseus	14.65
Harriotta raleyghiana	5.21

Ces résultats représentent la quantité de dérivé bromé fournie par 100 grammes de matière grasse.

Peu d'auteurs ont procédé à cette détermination, nous rapportons les résultats que nous avons relevés dans nos recherches bibliographiques.

		Observateurs
Chimæra Owstoni	21.70	Tsujimoto
Scylliorhinus macrorhynchus	17.20	—
Pristiurus pilosus	7.00	—
Cephaloscyllium umbratile	49.40	—
Lamna cornubica	64.00	—
Cynias manazo	65.80	—
Prionace glaucus	41.20	—
Sphyrna zygaena	66.70	—
Carcharhinus japonicus	30.40	—
Hexanchus corinus	26.30	Toyama
Heptranchias Deani	58.20	Tsujimoto
Cirrhigaleus barbifer	6.80	—
Etmopterus frontimaculatus	20.30	—
Centroscyllium Ritteri	17.40	—

		Observateurs
Lepidorhinus Kimbei	70.01	Tsujimoto
Squalus Suklii	69.14	—
— *japonicus*	38.40	—
— —	62.90	—
Dalatias licha	9.60	—
Narcacion tokionis	20.32	—
Gadus morrhua	42.90	Hehner et Mitchell
— —	33.76	Walker et Warburton (**50**)
— — Terre-Neuve	32.68	—
Phoca groenlandica	27.92	—
Balæna mysticetus	25.00	Hehner et Mitchell
— —	16.14	Walker et Warburton

Il nous paraît très intéressant de rapporter l'essai qualitatif que nous avons fait avec le réactif d'Halphen (**18**, p. 192).

On place dans un petit tube à essai sec 0 cc. 5 de l'huile à examiner et 10 cc. du réactif obtenu en mélangeant 28 volumes d'acide acétique cristallisable, 4 volumes de nitrobenzine et 1 volume de brome. On bouche le tube, on rend le liquide homogène par agitation et l'on observe s'il se produit, de suite ou plus tard, un précipité.

M. Halphen, d'après l'aspect du mélange, a classé les huiles en quatre groupes :

1° Huiles ne donnant pas de précipité, ni de suite ni plus tard, limpides, même après une heure de repos.

2° Huiles ne donnant pas de précipité sensible, même après une heure de repos, mais donnant une solution légèrement trouble.

3° Huiles donnant un trouble très net, se résolvant en un précipité nageant dans le liquide et se rassemblant, plus ou moins rapidement, au fond du tube.

4° Huiles donnant de suite un trouble se résolvant, par le repos, en deux couches liquides et différentes.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

Globicephalus melas	Pas de précipité
Pseudorca crassidens	—
Thalassochelys caretta	Précipité
Centrophorus calceus	—
— *squamosus*	—
Centroscymnus cœlolepis	—
Hexanchus griseus	—
Harriotta raleyghiana	—

Les deux premières huiles ne donnant pas de précipité, se classent dans la première catégorie qui comprend :

Huiles végétales	Huiles animales
Huile d'olive.	Huile de lard.
— d'amande douce.	— de pied de bœuf.
— de ricin.	— de pied de mouton.
— d'arachide.	— de pied de cheval.
— de coton.	
— d'œillette.	

Les autres huiles donnent toutes un trouble immédiat qui se résout en un précipité, lequel, au bout d'un moment, se transforme en un liquide très épais, ce qui permet de faire entrer ces huiles dans les groupes 3 et 4 :

GROUPE 3.

Huiles végétales	Huiles animales
Huile de noix.	Huile de poisson du Japon.
— de chènevis.	— de phoque.
— de lin.	— de foie de requin.
	— de foie de morue.
	— de baleine.
	— de spermaceti.

GROUPE 4.

Huile de colza.

ESSAI DE L'ÉLAÏDINE

Cet essai a été effectué suivant la technique de Poutet (**22**, p. 404) : on introduit dans un tube à essai 10 grammes de l'huile à examiner, 5 grammes d'acide nitrique de poids spécifique 1.38 à 1.41, et 1 gramme de mercure ; on agite pendant trois minutes pour faciliter la dissolution du mercure. On abandonne le mélange au repos pendant vingt minutes, puis on agite de nouveau une minute, et l'on observe.

Globicephalus melas	Très léger trouble.
Pseudorca crassidens.	Trouble net.
Thalassochelys caretta	Au bout de 3 minutes : trouble ; le mélange est très épais, de couleur rouge-brique.
Centrophorus calceus.	
— *squamosus*. . . .	Au bout de 20 minutes, la teinte est devenue lie-de-vin ou chocolat.
Centroscymnus cœlolepis . . .	
Hexanchus griseus	Au bout de 3 heures, de beaux cristaux se forment dans la masse.
Harriotta raleyghiana	

Les huiles de foie de morue et de baleine donnent une masse pâteuse, rouge et forment une écume.

HYDROGÉNATION DES HUILES

Il nous paraît nécessaire de rappeler le principe sur lequel repose l'hydrogénation des huiles : les corps gras sont, en général, constitués par des mélanges de glycérides ou d'éthers d'acides gras ; ces acides peuvent être saturés ou non saturés et présenter une ou plusieurs doubles liaisons. L'hydrogène pourra se fixer sur ces liaisons et transformer les acides non saturés en acides saturés correspondants, d'un point de fusion généralement supérieur au corps initial. Cette modification n'est pas aussi simple qu'on pourrait le croire, étant donné la complexité des mélanges des acides qui se trouvent associés dans les huiles et

notamment dans les huiles d'animaux marins. La question se complique encore lorsque ces acides possèdent plusieurs doubles liaisons, car, on ne sait, à l'heure actuelle, si la saturation de ces doubles liaisons se fait graduellement ou si toutes sont atteintes à la fois. Enfin le problème devient encore plus obscur lorsque l'on a affaire avec des huiles, comme celles que nous avons analysées, qui contiennent de grandes quantités d'insaponifiable, lui-même constitué par des hydrocarbures non saturés, ainsi qu'on le verra plus loin.

Quoi qu'il en soit, nous donnerons les résultats que nous avons obtenus sans chercher, pour le moment du moins, à déterminer l'ordre dans lequel se font ces transformations. Ce sont des recherches d'ordre purement théorique qui dépassent le but que nous nous sommes assigné. D'ailleurs pratiquement les constatations faites au cours de ces travaux suffisent à montrer l'intérêt considérable de la question. On constate, en effet, d'abord une désodorisation des huiles, puis un durcissement croissant et une diminution de l'indice d'iode. Les deux premières manifestations de la réaction ont, comme on le voit une portée énorme, car elles permettent de faciliter l'emploi de ces huiles dans bien des cas où l'odeur, généralement repoussante qu'elles possèdent, était un obstacle à leur utilisation. En second lieu le durcissement, joint à la désodorisation, permet d'envisager l'utilisation de ces huiles comme graisses alimentaires pouvant remplacer l'axonge ou les graisses animales.

La fixation de l'hydrogène par les corps gras n'a lieu qu'en présence d'un corps susceptible de favoriser cette combinaison. C'est grâce aux éminents travaux de MM. Sabatier et Senderens (**4**, p. 378) sur les phénomènes de la catalyse, que l'hydrogénation des huiles a pu être réalisée.

M. Fréjacque ayant donné dans Chimie et Industrie (**1**) la bibliographie et l'historique de l'hydrogénation des huiles en général, et les procédés industriels employés actuellement, nous renvoyons à ce très intéressant travail pour tous ces détails.

De très nombreux métaux ont été proposés et étudiés comme catalyseur; à l'heure actuelle le nickel parait fournir les meilleurs résultats. Le métal est employé à l'état naissant, soit par réduction préalable de son oxyde par un courant d'hydrogène, puis mélange intime au corps gras à hydrogéner, soit par réduction d'un de ses sels au sein même du corps gras à traiter. Dans le premier cas, il est nécessaire d'opérer sous une pression de 10 à 15 atmosphères et à une température variant entre 150° et 200°; dans le second cas la réaction peut se faire à la pression ordinaire et une température de 250° est nécessaire, ou bien on peut opérer sous pression et à une température moindre.

Nous avons fait nos essais à la pression ordinaire. L'hydrogène obtenu par action de l'acide chlorhydrique pur sur le zinc, est purifié par passages successifs dans deux flacons laveurs contenant, l'un une solution concentrée de soude caustique, l'autre de l'acide sulfurique concentré, puis il est dirigé sur de la tournure

de cuivre portée au rouge sombre et enfin desséché sur du chlorure de calcium poreux. Le gaz est conduit par un tube effilé au fond d'un grand tube à essai en verre contenant l'huile à hydrogéner à laquelle on a, au préalable, intimement mélangé le catalyseur. Un bouchon, traversé par un tube à dégagement et un thermomètre, ferme le tube à réaction que l'on fait plonger dans un bain d'huile. Le catalyseur employé est du carbonate basique de nickel, obtenu par précipitation de l'azotate par le carbonate de soude ; le précipité est minutieusement lavé puis séché dans le vide sur l'acide sulfurique. La quantité de catalyseur employée est de 1 gramme de carbonate de nickel, finement pulvérisé et mélangé au mortier, avec 50 grammes d'huile à traiter. La vitesse du courant d'hydrogène est telle qu'il n'est plus possible de compter les bulles dans les tubes barboteurs de soude et d'acide sulfurique. Enfin le bain-marie est chauffé de façon à avoir dans le tube à essai une température constante de 250° (Pl. II, fig. 1).

Lorsque l'on a des huiles très acides, il est nécessaire de neutraliser l'excès d'acidité au moyen d'une lessive de soude faible ou par addition de carbonate de chaux (**40**, p. 381).

Les opérations ont été ainsi conduites pendant huit heures et même seize heures consécutives, en effectuant, d'heure en heure, et sans interrompre le courant d'hydrogène, des prélèvements de 1 à 2 grammes de corps gras, qui, filtrés, ont permis d'étudier les variations de l'indice d'iode et du point de fusion. La technique de Vijs, déjà décrite, fut suivie pour tous les essais faits comparativement avec l'huile primitive. Le point de fusion fut déterminé par la méthode du tube capillaire ouvert.

Odeur. — Une constatation très intéressante a été faite au cours des prélèvements horaires. *Dès la première heure* d'hydrogénation toutes les huiles, quelque accentuée que soit leur odeur, ont toutes été désodorisées, et peu à peu ont senti le beurre fondu, la graisse ou le suif chaud, puis ont perdu toute odeur.

Indice d'iode — L'indice d'iode a été déterminé, ainsi qu'il est dit plus haut, selon la technique de Vijs.

	Globicephalus melas	Centroscymnus cœlolepis	Hexanchus griseus
Indice d'iode de l'huile avant tout traitement. . .	13.5	206.0	91.0
— après 1 heure de traitement.	11.6	165	51.7
— — 2 —	10.5	136	40.7
— — 3 —	10.5	124	33.9
— — 4 —	10.5	109	31.6
— — 5 —	9.9	85.9	29.5
— — 6 —	9.7	70.4	28.2
— — 7 —	9.4	59.1	25.4
— — 8 —	8.9	51.1	25.2

Point de fusion. — Le point de fusion a ensuite été déterminé pour chacun des échantillons qui se sont solidifiés à la température du laboratoire (20-25°). L'huile de *Globicephalus melas* est restée liquide jusqu'à la septième heure, mais

dans le dernier échantillon de très petits cristaux se sont formés puis rassemblés lentement et par repos au fond du tube.

Le point de fusion a été déterminé au moyen du tube capillaire ouvert plongeant, à côté d'un thermomètre en 1/10 de degré, dans un bain d'eau froide dont la température a été très lentement élevée.

	Centroscymnus cœlolepis	Hexanchus griseus
Point de fusion de l'huile avant tout traitement. . .	Liquide	Liquide
— après 1 heure de traitement.	—	24.5
— — 2 —	—	33.5
— — 3 —	14.0	35.7
— — 4 —	21.8	36.6
— — 5 —	36.7	37.2
— — 6 —	39.6	37.9
— — 7 —	41.3	38.7
— — 8 —	42.0	39.2

Les graphiques (Pl. IV) montrent d'une façon plus saisissante que les chiffres :

1° Combien la rapidité de l'hydrogénation des huiles varie avec chaque espèce.

2° Que la chute de l'indice d'iode est, en général, très grande dans la première heure, correspondant peut-être à la transformation des produits aromatiques de l'huile. Les transformations dans les heures suivantes sont plus lentes.

3° Qu'il n'y a pas concordance entre l'indice d'iode et le point de fusion. Par exemple plusieurs corps gras ayant le même indice d'iode n'ont pas toujours le même point de fusion.

4° Que si l'on calcule à quel moment de l'hydrogénation la solidification de l'huile commence (pour une température de 20-25°) on constate que l'indice d'iode s'est abaissé pour l'huile de :

Centroscymnus cœlolepis . . . . . 47 pour cent
Hexanchus griseus . . . . . 43 —

Nous avons alors tenu à vérifier si ces chiffres étaient constants ; pour cela nous avons traité de la même façon que précédemment quelques huiles provenant des collections du Musée Océanographique de Monaco.

	Gadus morrhua	Clupea harengus	Balæna mysticetus
Acidité de l'huile exprimée pour cent en acide oléique.	5gr 86	4gr 85	1gr 69
Indice d'iode de l'huile avant tout traitement . . .	178	137	161
— après 1 heure de traitement.	99.9	99.6	90.1
— — 2 —	84.1	84.7	77.3
— — 3 —	76.5	78.8	70.6
— — 4 —	69.2	74.6	64.6
— — 5 —	61.0	68.3	53.6
— — 6 —	56.1	67.1	49.2
— — 7 —	51.1	65.8	45.1
— — 8 —	48.5	65.8	40.5

	Phoca groenlandica	Huile de couronne
Acidité de l'huile exprimée pour cent en acide oléique.	5gr 61	5gr 66
Indice d'iode de l'huile avant tout traitement . . .	149	135
— après 1 heure de traitement.	98.3	109
— — 2 —	84.1	104
— — 3 —	79.6	98.0
— — 4 —	73.4	94.7
— — 5 —	63.0	94.4
— — 6 —	59.0	93.4
— — 7 —	57.6	92.5
— — 8 —	53.7	91.2

Points de fusion :

	Gadus morrhua	Clupea harengus	Balæna mysticetus	Phoca groenlandica
Point de fusion de l'huile avant tout traitement.	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide
— après 1 h. de traitement.	—	—	28.8	—
— — 2 —	25.0	—	33.5	—
— — 3 —	29.2	24.8	35.8	—
— — 4 —	33.3	28.2	38.0	20.9
— — 5 —	37.5	32.0	42.0	29.8
— — 6 —	39.8	33.5	42.7	31.2
— — 7 —	42.7	34.2	45.1	32.3
— — 8 —	48.5	35.2	45.5	33.0

Huile de couronne : Cette huile est restée liquide.

Cette dernière huile est d'après M. le Dr J. Schmidt (qui le tenait de MM. Thor et Tulinius de Copenhague) un mélange de 2/3 d'huile de Phoque et 1/3 d'huile de *Somniosus microcephalus*.

Elle nous fournit un moyen de contrôler, parallèlement à l'huile de *Globicephalus melas* qui ne s'est pas non plus durcie, si notre calcul est exact.

Les huiles que nous avons étudiées le confirment; en effet elle se sont solidifiées lorsque leur indice d'iode a été abaissé de :

Gadus morrhua	52 pour cent
Balæna mysticetus	44 —
Phoca groenlandica	50 —
Clupea harengus	42 —

On voit donc que la solidification d'une huile a lieu, pour une température de 20-25°, lorsque son indice d'iode a été abaissé de 40 à 50 pour cent.

Les deux huiles qui ne se sont pas durcies à 20-25°, ont alors été traitées à nouveau par l'hydrogène de façon à abaisser leur indice d'iode dans les limites assignées par les observations précédentes. Soit pour l'huile de *Globicephalus melas* :

Pour un abaissement de 40 p. 100, l'indice d'iode doit être 8.1
— de 50 p. 100, — 6.5

Or, au bout de 8 heures de traitement, l'indice d'iode est de 8.9, chiffre voisin du premier indice calculé, cela explique le commencement de cristallisation qui a été observé.

Quant à l'huile de couronne l'indice d'iode correspondant à la solidification calculée sur un abaissement de :

40 pour cent doit être 81.0
50 pour cent doit être 67.5

chiffres inférieurs à celui obtenu (91.2) au bout de 8 heures d'hydrogénation.

Globicephalus melas

Indice d'iode de	l'huile	après	9 heures	de traitement. 8.8
—	—	10	—	8.4
—	—	11	—	8.2
—	—	12	—	8.2
—	—	13	—	8.0
—	—	14	—	8.0
—	—	15	—	7.9
—	—	16	—	7.8

Au bout de 16 heures de traitement l'huile ne s'est pas solidifiée au sens strict du mot, mais elle a pris une consistance de bouillie cristalline fondant à 25°5 et dont l'indice d'iode est 7.8, chiffre compris dans les limites fixées par notre calcul. Nous n'avons pu poursuivre plus longtemps l'hydrogénation de cette huile, nous ne pouvons donc savoir si nous serions arrivé à une solidification totale. Nous ne le pensons pas, car cette huile possède, ainsi qu'on l'a vu précédemment, un indice de Kœttstorfer très élevé, indiquant une très grande quantité d'acides gras. Or l'indice d'iode est extrêmement faible, d'où il faut déduire que ces acides gras sont en majeure partie constitués par des acides saturés et que les acides non saturés, évalués par l'indice d'iode, sont en très faible proportion. En outre le point de fusion des acides gras totaux précédemment déterminé est seulement de 18°1 ce qui fait penser que les acides saturés du mélange sont liquides à la température ordinaire. La petite quantité d'acides non saturés, transformés partiellement, puisque l'indice d'iode est encore de 7.8 après la 16^{me} heure, en acides saturés, d'un point de fusion plus élevé, se trouve en suspension dans la masse, relativement énorme, des acides saturés liquides à la température ordinaire. Cela explique la consistance en bouillie cristalline que nous avons obtenue. Quoiqu'il en soit, bien que la solidification totale n'ait pas été obtenue, on constate que notre calcul, même dans un cas aussi spécial, se trouve en partie confirmé.

Quant à l'huile de couronne nous avons aussi prolongé l'hydrogénation pendant 8 heures. D'après le calcul, la solidification de l'huile devait se produire lorsque l'indice d'iode se serait abaissé de 40 à 50 pour cent, soit lorsque ce chiffre serait compris entre 81.0 et 67.5. Les prélèvements horaires nous ont, de nouveau, permis de suivre les transformations de l'huile.

Huile de couronne

	Indice d'iode	Point de fusion
Après 9 heures de traitement.	88.0	Liquide
— 10 —	83.4	15.4
— 11 —	80.0	20.2
— 12 —	77.9	22.0
— 13 —	76.0	26.3
— 14 —	74.5	29.0
— 15 —	72.1	34.2
— 16 —	69.9	36.6

Ces résultats montrent que la solidification du corps gras, pour une température de 20-25°, s'est produite lorsque l'indice d'iode était à 80.0 chiffre bien voisin de celui indiqué par le calcul.

Ces deux essais viennent donc confirmer d'une façon surprenante les observations que nous avons faites précédemment. Le nombre des essais n'est certes pas encore suffisant pour permettre d'affirmer la concordance qui semble exister entre l'abaissement de l'indice d'iode (40 à 50 pour cent) et le commencement de solidification pour une température de 20-25°. La diversité des huiles que nous avons étudiées semblerait cependant le prouver, la suite de nos recherches nous permettrapeut-être de confirmer ces résultats qui auraient une très grande importance pour l'industrie.

SICCATIVITÉ DES HUILES

La siccativité des huiles est la propriété que possèdent certaines huiles de former en se désséchant, à l'air, une pellicule transparente et élastique comme du caoutchouc. Cette modification de la consistance est due à la fixation plus ou moins rapide de l'oxygène et l'on peut déterminer, par cette fixation, le degré de siccativité de l'huile. Plus l'absorption de l'oxygène est grande et rapide, plus l'huile est siccative. Pour mesurer cette absorption nous avons employé le procédé Livache (**24**).

Du plomb est obtenu à l'état pulvérulent en plongeant une lame de zinc dans une solution d'acétate de plomb à 10 pour cent, légèrement acidulée avec de l'acide nitrique. Le précipité est rapidement lavé avec de l'eau distillée, puis de l'alcool, puis enfin avec de l'éther sec ; le résidu est ensuite séché dans le vide sur de l'acide sulfurique.

Dix grammes environ de plomb, ainsi préparé, sont mis dans une capsule plate et le tout est pesé, puis on ajoute 0 gr. 50 environ d'huile versée goutte à goutte en ayant soin que les gouttes ne se touchent pas. On repèse ; la différence donne le poids de l'huile ajoutée.

Les capsules dans lesquelles on a ainsi étalé les huiles à essayer sont abandonnées à l'air dans une pièce bien aérée, claire et d'une température constante. Il est bon, au moyen d'une petite armature en fer de tendre, au-dessus des capsules et sans qu'elle les touche, une gaze destinée à retenir les poussières qui tombant dans les capsules en fausseraient le poids.

Le lendemain et les jours suivants on repèse les capsules, à la même heure, que la veille ; l'augmentation de poids, rapportée à 100 indique la quantité d'oxygène absorbée. Il arrive un moment où les pesées sont identiques, on doit cependant les continuer encore pendant quelque temps pour être sûr que l'absorption est terminée.

Le tableau suivant rapporte la quantité d'oxygène fixée journellement par 100 grammes d'huile ; le graphique, placé à la fin du fascicule, exprime d'une façon plus frappante, l'augmentation de poids de l'huile et le temps nécessaire pour arriver à un poids constant (Pl. IV).

SICCATIVITÉ DES HUILES

ABSORPTION JOURNALIÈRE DE L'OXYGÈNE

(Résultats rapportés a 100 gr. d'huile)

Jours	Centrophorus calceus	Centrophorus calceus (petits)	Centrophorus squamosus	Centrophorus squamosus (grands)	Centroscymnus cœlolepis	Hexanchus griseus	Harriotta raleyghiana
1	0.498	0.532	0.436	0.184	0.476	0.664	1.110
2	0.728	1.125	0.690	0.480	0.806	0.839	1.568
3	0.842	1.564	0.835	1.218	1.392	0.979	1.862
4	0.919	1.678	0.908	2.474	1.795	0.979	1.934
5	1.099	2.060	0.935	4.985	2.418	1.106	2.159
6	1.236	2.327	1.071	6.683	2.821	1.259	2.381
7	1.420	2.518	1.090	7.828	3.077	1.259	2.471
8	1.724	3.128	1.127	9.233	3.407	1.290	2.471
9	2.146	4.082	1.199	10.672	3.810	1.290	2.722
10	2.644	5.150	1.272	11.706	4.030	1.329	2.793
11	3.353	6.000	1.580	12.259	4.176	1.364	2.847
12	4.062	7.859	1.888	12.813	4.323	1.399	2.901
13	4.942	8.813	2.724	13.552	4.543	1.433	3.114
14	5.481	9.538	3.886	13.884	4.653	1.504	3.187
15	5.864	10.034	5.196	14.475	4.763	1.575	3.295
16	6.247	10.644	6.610	14.734	4.946	1.608	3.510
17	6.515	11.140	8.536	15.251	5.166	1.713	3.617
18	7.013	11.731	10.860	15.675	5.459	1.818	3.760
19	7.512	12.323	13.185	16.100	5.753	1.923	3.904
20	7.895	12.514	15.256	16.211	5.936	2.063	4.047
21	8.087	12.781	16.709	16.506	6.155	2.133	4.262
22	8.164	12.972	17.108	16.506	6.155	2.168	4.333
23	8.509	13.658	17.980	16.986	6.449	2.378	4.620
24	9.007	13.906	18.670	17.245	6.742	2.518	4.835
25	9.447	14.411	19.051	17.554	7.017	2.570	4.996
26	9.888	14.917	19.433	17.873	7.292	2.623	5.157
27	9.888	15.032	19.560	17.873	7.292	2.623	5.157
28	10.272	15.185	19.687	17.946	7.475	2.763	5.515
29	10.578	15.566	20.050	18.131	7.695	2.903	5.623
30	10.885	15.757	20.123	18.316	7.805	3.043	5.766
31	11.115	15.948	20.415	18.574	7.988	3.043	5.945
32	12.073	16.283	20.832	19.234	8.537	3.218	6.447
33	12.303	16.596	21.249	19.429	8.794	3.252	6.482
34	12.571	16.940	21.503	19.473	8.977	3.427	6.733

Jours	Centrophorus calceus	Centrophorus calceus (petits)	Centrophorus squamosus	Centrophorus squamosus (grands)	Centroscymnus coelolepis	Hexanchus griseus	Harriotta raleyghiana
35	13.070	17.174	22.121	19.521	8.977	3.532	7.127
36	13.990	17.199	22.133	19.756	9.820	3.637	7.485
37	14.181	17.235	22.309	19.878	10.076	3.637	7.557
38	14.258	17.397	22.336	20.001	10.076	3.672	7.557
39	14.507	17.588	22.418	20.088	10.239	3.724	7.626
40	14.756	17.779	22.481	20.199	10.406	3.776	7.736
41	14.833	17.855	22.503	20.240	10.443	3.812	7.808
42	15.101	17.970	22.864	20.347	10.663	3.882	8.023
43	15.293	18.008	22.994	20.347	10.809	3.882	8.023
44	16.174	18.962	23.701	21.233	11.396	4.052	8.631
45	16.538	19.229	23.937	21.493	11.726	4.302	9.097
46	16.903	19.400	24.100	21.518	11.964	4.442	9.277
47	17.022	19.572	24.264	21.602	12.202	4.442	9.455
48	17.126	19.593	24.464	21.868	12.312	4.499	9.598
49	17.247	19.610	24.664	22.045	12.422	4.547	9.813
50	17.561	19.716	24.664	22.163	12.422	4.547	10.037
51	17.856	19.877	24.664	22.341	12.422	4.547	10.207
52	17.993	19.985	24.922	22.924	12.876	4.766	10.645
53	18.535	20.346	25.316	23.046	13.146	4.824	10.922
54	18.819	20.888	25.753	23.338	13.558	4.966	11.425
55	18.966	20.903	25.801	23.397	13.638	5.037	11.638
56	19.087	20.946	25.862	23.412	13.765	5.246	11.855
57	19.342	21.065	26.032	23.519	13.990	5.328	12.297
58	19.585	21.480	26.355	23.744	14.144	5.421	12.643
59	19.834	21.698	26.566	23.950	14.201	5.523	12.856
60	20.010	21.937	26.733	24.020	14.400	5.642	13.010
61	20.186	22.000	26.928	24.197	14.543	5.756	13.393
62	20.314	22.114	26.988	24.335	14.694	5.841	13.646
63	20.563	22.114	26.997	24.335	14.813	5.870	13.832
64	20.817	22.118	27.036	24.335	14.933	5.900	14.010
65	21.000	22.250	27.100	24.335	15.010	5.965	14.227
66	21.080	22.300	27.134	24.335	15.097	5.982	14.469
67	21.101	22.300	27.134	24.368	15.121	5.982	14.597
68	21.190	22.320	27.134	24.400	15.198	6.021	14.611
69	21.206	22.400	27.134	24.450	15.281	6.087	14.689
70	21.262	22.480	27.200	24.500	15.386	6.120	14.709
71	21.300	22.500	27.205	24.517	15.425	6.160	14.797
72	21.320	22.500	27.210	24.580	15.500	6.190	14.828
73	21.400	22.500	27.210	24.600	15.580	6.210	14.890
74	21.570	22.520	27.231	24.642	15.616	6.300	14.930
75	21.690	22 600	27.251	24.700	15.735	6.400	14.996
76	21.860	22.600	27.267	24.700	15.855	6.527	15.021
77	22.030	22.620	27.286	24.710	15.988	6.645	15.208
78	22.170	22.745	27.286	24.730	16.010	6.732	15.345
79	22.305	22.800	27.300	24 748	16.101	6.880	15.487
80	22.480	22.862	27.300	24.769	16.245	6.930	15.583
81	22.636	22.900	27.300	24.800	16.379	6.965	15.651
82	22.690	22.900	27.328	24.865	16.545	6.989	15.721
83	23.045	22.900	27.328	24.900	16.701	7.005	15.834
84	23.300	22.900	27.340	24.927	16.820	7.110	15.983
85	23.500	22.900	27.369	24.959	16.890	7.209	16.010
86	23.650	23.000	27.369	25.000	16.960	7.304	16.200
87	23.710	23.020	27.372	25.000	17.000	7.426	16.432
88	23.850	23.065	27.380	25.000	17.021	7.501	16.654
89	23.878	23.065	27.391	25.000	17.075	7.521	16.750

Jours	Centrophorus calceus	Centrophorus calceus (petits)	Centrophorus squamosus	Centrophorus squamosus (grands)	Centroscymnus cœlolepis	Hexanchus griseus	Harriotta raleyghiana
90	23.900	23.065	27.400	25.000	17.100	7.549	16.851
91	23.927	23.065	27.400	25.000	17.175	7.601	16.863
92	23.995	23.090	27.400	25.000	17.210	7.638	16.875
93	24.005	23.100	27.400	25.000	17.285	7.687	16.878
94	24.121	23.150	27.400	25.000	17.321	7.706	16.885
95	24.235	23.152	27.400	25.000	17.406	7.787	16.890
96	24.387	23.190	27.400	25.000	17.482	7.800	16.898
97	24.401	23.255	27.400	25.050	17.500	7 810	16.900
98	24.453	23.310	27.400	25.097	17.515	7.834	16.905
99	24.543	23.350	27.400	25.100	17.603	7.929	16.989
100	24.626	23.400	27.400	25.122	17.687	7.983	17.000
101	24.731	23.400		25.164	17.745	8.048	17.046
102	24.864	23.400		25.200	17.854	8.136	17.163
103	24.945	23.438		25.200	17.965	8.157	17.178
104	25.010	23.500		25.250	18.000	8.189	17.197
105	25.103	23.580		25.300	18.101	8.200	17.200
106	25.143	23.640		25.300	18.138	8.219	17.227
107	25.143	23.680		25.300	18.170	8.219	17.245
108	25.143	23.700		25.300	18.197	8.235	17.321
109	25.143	23 700		25.300	18.226	8.298	17.376
110	25.143	23.700	27.400	25.320	18.299	8.326	17.409
111	25.143	23.710		25.360	18.345	8.342	17.480
112	25.143	23.724		25.370	18.417	8.389	17.521
113	25.143	23.755		25.400	18.503	8.445	17.564
114	25.143	23.788		25.400	18.578	8.464	17.586
115	25.197	23.800		25.420	18.606	8.521	17.597
116	25.224	23.830		25.433	18.687	8.564	17.609
117	25.317	23.900		25.467	18.712	8.603	17.664
118	25.406	23.938		25.500	18.781	8.700	17.708
119	25.498	24.000		25.500	18.806	8.821	17.762
120	25.621	24.060	27.400	25.509	18.884	8.997	17.800
121	25.861	24.100		25.520	18.921	9.064	17.859
122	25.926	24.139		25.541	18.964	9.186	17.990
123	25.997	24.200		25.562	19.000	9.206	18.010
124	26.063	24.200		25.580	19.027	9.234	18.033
125	26.123	24.220		25.580	19.108	9.340	18.107
126	26.288	24.269		25.580	19.197	9 400	18.206
127	26.486	24.300		25.580	19.277	9.400	18.285
128	26.545	24.340		25.600	19.387	9.497	18.371
129	26.721	24.400		25.600	19.479	9.506	18.482
130	26.886	24.440	27.400	25.600	19.592	9.653	18.510
131	26.945	24.500		25.600	19.604	9.705	18.553
132	26.978	24.600		25.600	19.682	9.755	18.621
133	26.998	24.600		25.600	19.765	9.806	18.732
134	27.025	24.685			19.806	9.855	18.845
135	27.066	24.700			19.897	9.900	18.886
136	27.108	24.768			19.937	9.900	18.901
137	27.235	24.800			20.006	9.900	18.980
138	27,342	24.838			20.087	9.950	19.010
139	27.419	24.870			20.164	10.000	19.085
140	27.500	24.900	27.400	25.600	20.206	10.025	19.133
141	27.558	24.900			20.263	10.073	19.197
142	27.569	24.900			20.263	10.073	19.210
143	27.569	24.930			20.300	10.073	19.210
144	27.582	24.950			20.330	10.073	19.230

Jours	Centrophorus calceus	Centrophorus calceus (petits)	Centrophorus squamosus	Centrophorus squamosus (grands)	Centroscymnus cœlolepis	Hexanchus griseus	Harrietta raleyghiana
145	27.600	24.950			20.350	10.073	19.230
146	27.600	24.950			20.389	10.073	19.300
147	27.750	24.970			20.400	10.073	19.400
148	27.900	24.990			20.417	10.073	19.493
149	28.103	24.990			20.430	10.085	19.505
150	28.200	25.000	27.400	25.600	20.500	10.100	19.600
151	28.320	25.000			20.500	10.100	19.600
152	28.402	25.000			20.500	10.125	19.650
153	28.421	25.000			20.566	10.140	19.700
154	28.445	25.000			20.600	10.140	19.720
155	28.445	25.000			20.650	10.170	19.750
156	28.462	25.000			20.650	10.200	19.750
157	28.462	25.000			20.700	10.200	19.800
158	28.487	25.000			20.776	10.228	19.800
159	28.500	25.000			20.888	10.260	19.840
160	28.522	25.000	27.400	25.600	20.900	10.320	19.860
161	28.560				20.900	10.360	19.860
162	28.600				20.920	10.420	19.860
163	28.630				20.980	10.560	19.882
164	28.700				21.050	10.755	19.882
165	28.750				21.100	10.800	19.882
166	28.800				21.150	10.850	19.900
167	28.834				21.170	10.850	19.900
168	28.850				21.200	10.910	19.900
169	28.852				21.300	10.940	19.924
170	28.900	25.000	27.400	25.600	21.350	10.990	19.924
171	28.976				21.378	11.052	19.949
172	28.976				21.410	11.060	19.949
173	29.000				21.410	11.090	19.965
174	29.000				21.450	11.120	19.965
175	29.000				21.498	11.150	19.980
176	29.000				21.520	11.189	19.980
177	29.000				21.550	11.240	20.000
178	29.050				21.579	11.255	20.000
179	29.050				21.600	11.290	20.000
180	29.075	25.000	27.400	25.600	21.600	11.320	20.000
181	29.075				21.650	11.370	20.000
182	29.100				21.650	11.400	20.020
183	29.100				21.680	11.450	20.050
184	29.120				21.680	11.500	20.050
185	29.160				21.745	11.500	20.050
186	29.160				21.775	11.500	20.050
187	29.180				21.802	11.500	20.050
188	29.220				21.802	11.550	20.050
189	29.220				21.840	11.550	20.050
190	29.220	25.000	27.400	25.600	21.869	11.600	20.050
191	29.220				21.900	11.600	20.050
192	29.220				21.900	11.600	20.050
193	29.237				21.920	11.600	20.050
194	29.338				21.970	11.600	20.050
195	29.350				22.000	11.620	20.050
196	29.370				22.150	11.620	20.050
197	29.400				22.270	11.620	20.050
198	29.450				22.400	11.620	20.050
199	29.500				22.500	11.620	20.070

Jours	Centrophorus calceus	Centrophorus calceus (petits)	Centrophorus squamosus	Centrophorus squamosus (grands)	Centroscymnus coelolepis	Hexanchus griseus	Harriotta raleyghiana
200	29.550	25.000	27.400	25.600	22.600	11.640	20.070
201	29.580				22.650	11.655	20.070
202	29.620				22.700	11.655	20.070
203	29.670				22.750	11.700	20.090
204	29.750				22.850	11.720	20.090
205	29.800				22.900	11.750	20.090
206	29.840				22.940	11.770	20.090
207	29.860				22.965	11.800	20.090
208	30.010				22.965	11.850	20.090
209	30.100				23.000	11.900	20.090
210	30.200	25.000	27.400	25.600	23.000	11.950	20.120
211	30.260				23.050	12.000	20.120
212	30.440				23.120	12.050	20.120
213	30.520				23.160	12.070	20.120
214	30.650				23.220	12.070	20.120
215	30.805				23.280	12.100	20.140
216	30.850				23.320	12.167	20.140
217	30.907				23.334	12.221	20.162
218	30.951				23.400	12.263	20.162
219	31.030				23.450	12.350	20.162
220	31.100	25.000	27.400	25.600	23.500	12.450	20.162
221	31.156				23.500	12.503	20.190
222	31.200				23.500	12.605	20.220
223	31.223				23.500	12.620	20.240
224	31.250				23.500	12.642	20.240
225	31.276				23.525	12.661	20.273
226	31.298				23.587	12.695	20.295
227	31.306				23.602	12.702	20.295
228	31.342				23.654	12.727	20.295
229	31.400				23.673	12.764	20.295
230	31.443	25.000	27.400	25.600	23.697	12.832	20.312
231	31.497				23.753	12.862	20.340
232	31.526				23.792	12.880	20.365
233	31.567				23.842	12.921	20.401
234	31.643				23.887	12.962	20.432
235	31.721				23.906	12.997	20.456
236	31.837				23.982	13.050	20.497
237	31.995				24.000	13.070	20.507
238	32.020				24.035	13.107	20.522
239	32.042				24.074	13.186	20.522
240	32.083	25.000	27.400	25.600	24.110	13.228	20.554
241	32.110				24.165	13.228	20.554
242	32.147				24.234	13.228	20.554
243	32.182				24.286	13.264	20.571
244	32.205				24.345	13.283	20.586
245	32.247				24.378	13.301	20.600
246	32.279				24.413	13.332	20.600
247	32.301				24.443	13.365	20.600
248	32.336				24.564	13.389	20.622
249	32.378				24.601	13.400	20.622
250	32.400	25.000	27.400	25.600	24.654	13.428	20.640
251	32.448				24.700	13.454	20.640
252	32.487				24.736	13.478	20.640
253	32.524				24.770	13.497	20.640
254	32.541				24.810	13.510	20.640

Jours	Centrophorus calceus	Centrophorus calceus (petits)	Centrophorus squamosus	Centrophorus squamosus (grands)	Centroscymnus cœlolepis	Hexanchus griseus	Harriotta raleyghiana
255	32.541				24.810	13.557	20.640
256	32.600				24.844	13.586	20.640
257	32.600				24.862	13.627	20.640
258	32.600				24.884	13.690	20.640
259	32.600				24.884	13.765	20.640
260	32.600	25.000	27.400	25.600	24.884	13.826	20.640
261					24.905	13.865	
262					24.924	13.900	
263					24.924	13.943	
264					24.924	13.992	
265					24.954	14.021	
266					24.972	14.098	
267					24.972	14.126	
268					24.972	14.178	
269					24.998	14.202	
270	32.600	25.000	27.400	25.600	25.011	14.264	20.640
271					25.045	14.326	
272					25.079	14.359	
273					25.109	14.400	
274					25.134	14.450	
275					25.186	14.510	
276					25.212	14.588	
277					25.234	14.635	
278					25.234	14.703	
279					25.278	14.764	
280	32.600	25.000	27.400	25.600	25.290	14.821	20.640
281					25.310	14.865	
282					25.310	14.909	
283					25.310	14.925	
284					25.310	14.944	
285					25.310	14.978	
286					25.310	15.021	
287					25.310	15.106	
288					25.310	15.165	
289					25.310	15.232	
290	32.600	25 000	27.400	25.600	25.310	15.266	20.640
291						15.421	
292						15.485	
293						15.527	
294						15.568	
295						15.631	
296						15.688	
297						15.735	
298						15.800	
299						11.849	
300	32.600	25.000	27.400	25.600	25.310	15.998	20.640
301						16.035	
302						16.121	
303						16.164	
304						16.233	
305						16.265	
306						16.292	
307						16.326	
308						16.345	
309						16.378	

Jours	Centrophorus calceus	Centrophorus calceus (petits)	Centrophorus squamosus	Centrophorus squamosus (grands)	Centrotcymnus coelolepis	Hexanchus griseus	Harriotta raleyghiana
310	32.600	25.000	27.400	25.600	25.310	16.486	20.640
311						16.525	
312						16.564	
313						16.589	
314						16.621	
315						16.647	
316						16.668	
317						16.729	
318						16.800	
319						16.838	
320	32.600	25.000	27.400	25.600	25.310	16.879	20.640
321						16.921	
322						16.986	
323						17.025	
324						17.098	
325						17.106	
326						17.121	
327						17.145	
328						17.167	
329						17.183	
330	32.600	25.000	27.400	25.600	25.310	17.201	20.640

DOSAGE DE LA CHOLESTÉRINE

La cholestérine existe dans les corps gras à l'état libre et à l'état combiné ; pour doser la première, il suffira d'opérer directement sur le corps gras, quant à la seconde on la déterminera après saponification ; la différence entre les deux dosages donnera la cholestérine éthérifiée.

Nous avons effectué les deux opérations.

Dans les deux cas le dosage se fait selon Windaus (**51**) par précipitation de la cholestérine à l'état de digitonide ou stéride au moyen de la digitonine en solution alcoolique, d'après la formule :

$$C^{27}\,H^{46}\,O + C^{55}\,H^{94}\,O^{28} = C^{82}\,H^{140}\,O^{39}$$

cholestérine + digitonine = digitonide

Cholestérine totale. — La saponification a été effectuée, suivant les indications données par M. Muttelet (**38**), au moyen d'une lessive alcoolique de potasse obtenue en dissolvant 200 grammes de potasse caustique dans 200 centimètres cubes d'eau distillée et complétant à un litre avec de l'alcool à 95°.

50 grammes d'huile sont pesés dans un vase à filtration chaude de 500 centimètres cubes et traités par 100 centimètres cubes de la lessive ci-dessus, que l'on ajoute peu à peu et en agitant. Il est bon d'opérer dans une cage vitrée ou dehors car certaines huiles de poissons dégagent pendant la saponification, ainsi que nous l'avons signalé précédemment, une odeur d'acide valérianique extrêmement désagréable et tenace. Le mélange est maintenu au bain-marie pendant 15 à 20 minutes pour donner aux stérines éthérifiées le temps de se saponifier. La solution alcoolique

de savon est diluée avec 150 centimètres cubes d'eau chaude; on obtient alors un liquide clair, surmonté de la couche d'insaponifiable, si l'on traite des huiles qui en contiennent de notables proportions. On décompose le savon par addition de 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur à 22° Baumé. Cette addition d'acide doit être faite goutte à goutte lorsque la solution hydroalcoolique de savon est recouverte d'insaponifiable, car l'acide provoque une ébullition très vive du mélange qui risquerait de déborder du récipient. On laisse les acides gras se rassembler ; on siphonne le liquide sous-jacent, on les lave avec 150 centimètres cubes d'eau chaude que l'on siphonne ensuite. On les filtre dans un vase de 150 centimètres cubes.

La solution alcoolique de digitaline cristallisée est faite à 1 pour 100 en se servant d'alcool à 90°.

Le récipient contenant les acides gras est placé dans une étuve réglée à 70°; au bout d'un moment, lorsque les acides ont pris cette température, on ajoute 20 centimètres cubes de solution alcoolique de digitaline. On agite le mélange, la précipitation du digitonide commence immédiatement, on l'active en agitant de temps en temps. Au bout d'une heure, elle est terminée.

Les acides gras sont alors filtrés sur un filtre taré et sans plis, destiné à retenir le digitonide. La filtration se fait assez rapidement en maintenant le tout à l'étuve à 70°. Quand tout le liquide a filtré, on lave le filtre et le précipité au moyen de chloroforme chaud puis on enlève les dernières traces d'acides gras au moyen d'éther sulfurique. On constate que ce point est obtenu d'abord lorsqu'on ne voit plus sur le papier de traces grasses, et lorsque le stéride a pris un reflet brillant. On dessèche à la température ordinaire et mieux encore dans le vide sur l'acide sulfurique : le stéride se détache facilement du filtre en lamelles nacrées. On pèse le tout et, par différence, on a le poids de la combinaison cholestérine-digitonine.

Voici les poids de ce corps que nous avons obtenus pour la prise d'essai de 50 grammes d'huile :

Globicephalus melas	0.2510
Pseudorca crassidens	0.1966
Centrophorus squamosus	0.2128
Centrophorus cœlolepis	0.2112
Hexanchus griseus	0.3248

Ce dernier résultat est notablement plus élevé que les précédents, la digitonine a dû précipiter, ainsi qu'on le verra plus loin, des produits autres que la cholestérine.

Pour avoir le poids de cholestérine correspondant au digitonide, il suffit de multiplier les nombres trouvés par le coefficient 0.243 et de doubler les résultats pour les rapporter à 100 grammes de corps gras.

Cholestérine totale dans 100 grammes d'huile :

Globicephalus melas	0.1219
Pseudorca crassidens	0.0955
Centrophorus squamosus	0.1034
Centroscymnus cœlolepis	0.1026
Hexanchus griseus	0.1578

Transformation du digitonide en acétate de stérine. — Le digitonide ou stéride est détaché du filtre puis introduit dans un gros tube à essai, assez long (22 à 25 cm.), on ajoute 3 à 4 centimètres cubes d'anhydride acétique. On place à l'extrémité du tube un petit entonnoir qui sert de réfrigérant et l'on chauffe doucement jusqu'à ébullition et dissolution du digitonide ; on maintient l'ébullition pendant cinq minutes. Si l'on abandonne le tube au refroidissement l'acétate cristallise. Il vaut mieux, ainsi que l'indique M. Muttelet, le recueillir de la façon suivante : sitôt après l'ébullition, on ajoute dans le tube de 15 à 20 centimètres cubes d'alcool à 50°. L'acétate se précipite, on laisse refroidir, puis on agite fortement le tube, ce qui fait prendre au précipité la forme cristalline.

Acétate de stérine pour 100 grammes d'huile :

Globicephalus melas	0.0892
Pseudorca crassidens	0.0732
Centrophorus squamosus	0.0568
Centroscymnus cœlolepis	0.0732
Hexanchus griseus	0.1296

Si, à l'aide de ces résultats, on calcule la teneur en cholestérine des huiles étudiées, d'après les formules :

$C^{27} H^{45} O C^{2} H^{3} O$	$C^{27} H^{46} O$
Acétate de cholestérine	Cholestérine
Poids molécul. 428	386

on trouve qu'il suffit de multiplier les poids d'acétate par le coefficient 0.901 :

Globicephalus melas	0.0803
Pseudorca crassidens	0.0659
Centrophorus squamosus	0.0511
Centroscymnus cœlolepis	0.0659
Hexanchus griseus	0.1167

On constate que ces chiffres sont assez différents de ceux obtenus d'après le poids du digitonide. Il est donc probable qu'en même temps que ce corps d'autres produits sont insolubilisés. Le traitement par l'anhydride acétique permet d'isoler la cholestérine seule ; c'est donc d'après le poids de l'acétate que l'on doit calculer la teneur en cholestérine et non d'après le poids du digitonide.

Nous nous sommes alors assuré de la pureté des acétates en déterminant leur point de fusion. Auparavant les produits ont été dissous dans un peu d'éther, puis après évaporation de ce solvant, repris par de l'alcool absolu chaud. La cristallisation a été favorisée par une agitation un peu vive, les cristaux ont été essorés sur une plaque poreuse, puis mis à cristalliser une seconde fois dans l'alcool absolu, essorés et séchés.

Ce n'est qu'après cette deuxième cristallisation que le point de fusion a été déterminé selon les indications de M. Muttelet (**38**).

On se sert de tubes capillaires d'un diamètre d'un ou deux millimètres, fermés à l'une de leurs extrémités ; le produit réduit en poudre fine y est introduit et tassé, il forme dans la partie inférieure une colonne d'environ un demi-centimètre. A l'aide

d'un élastique on dispose le tube capillaire le long de la tige d'un thermomètre de précision gradué en cinquième de degré, de manière que la colonne de substance soit au niveau du réservoir thermométrique. Le tout plonge dans un bain d'acide sulfurique à 66° Baumé, qui lui-même est disposé dans un deuxième bain formant double enveloppe. Moyennant cette disposition, et en agitant fréquemment le thermomètre suspendu de façon convenable, on peut régler l'élévation de température de telle sorte qu'elle ne soit plus que d'un degré par minute au-dessus de 100°-105°. Il est bon de procéder à deux déterminations consécutives dans les mêmes conditions ; la moyenne de deux résultats concordants constitue le point de fusion adopté.

Globicephalus melas	114°1
Pseudorca crassidens	114°3
Centrophorus squamosus	114°3
Centroscymnus cœlolepis	114°2
Hexanchus griseus	114°1

Cholestérine libre. — Les méthodes indiquées pour doser la cholestérine libre consistent, en général, à traiter le corps gras par la solution alcoolique de digitonine. Mais où les procédés diffèrent et, à notre avis, ces modifications peuvent entacher les résultats de très graves erreurs, c'est dans l'adjonction de dissolvants tels que l'éther ou le chloroforme, sans tenir compte de la solubilité de la digitaline dans ces dissolvants.

On sait que la digitaline (**32**) française est soluble dans le chloroforme, tandis que le produit allemand y est insoluble ; l'éther agit de même : la digitaline française est un peu soluble, tandis que le produit allemand est insoluble. On voit donc l'erreur qui peut être commise en ne tenant pas compte de ces différences. Seule la digitaline cristallisée allemande est employée, c'est celle qui nous a servi et nous nous sommes rendu compte de son insolubilité dans les deux solvants cités.

J. Marcusson et H. Schilling (**33**) font agiter 50 grammes de corps gras chaud avec 20 centimètres cubes d'une solution à 1 pour cent de digitonine. On laisse déposer ; les auteurs ont constaté une séparation entre le corps gras et la solution alcoolique, nous ne l'avons jamais observée. Ils décantent le corps gras, ajoutent 50 centimètres cubes d'éther à la solution alcoolique contenant le précipité de digitonide et filtrent. Cette addition d'éther à une solution de digitonine provoque nécessairement un précipité de ce corps puisqu'il est insoluble dans ce solvant. Si l'on pèse le précipité formé (digitonide + digitonine) on a un poids beaucoup trop élevé.

L. Settini (**42**) dissout 50 grammes de la graisse à examiner dans 120 centimètres cubes, environ, de chloroforme, il y ajoute 20 centimètres cubes d'une solution de digitonine dans l'alcool à 90°, à 1 pour cent ; le mélange est chauffé au bain-marie vers 60° en agitant fréquemment, puis laissé au repos pendant une nuit. On filtre, lave le précipité au chloroforme et on fait sécher à l'air.

Dans ce procédé, la digitonine étant insoluble dans le chloroforme, il est évident que l'addition de ce solvant précipite en même temps que la combinaison,

si elle a eu le temps de se former, la totalité de la digitonine ajoutée. C'est du moins ce que nous avons observé avec la digitonine allemande que nous possédions.

Ainsi 50 grammes d'huile d'*Hexanchus griseus* ont été traités comme il vient d'être dit, le poids du précipité trouvé était 0 gr. 2572. Or si l'on calcule le poids de digitonine correspondant à ce poids de digitonide on obtient 0 gr. 194, chiffre bien voisin de 0 gr. 20 employé. Il y a donc lieu de penser que la digitonine a été précipitée avant la formation du digitonide. En outre si l'on multiplie 0.2572 par 0.243, pour obtenir la teneur en cholestérine, on trouve pour 100 grammes d'huile 0 gr. 1249, chiffre supérieur à la cholestérine totale précédemment déterminée, après transformation du digitonide en acétate de cholestérine.

Nous avons alors essayé la méthode de Fritzsche (11) qui consiste à traiter directement 50 grammes de corps gras par 20 centimètres cubes de la solution de digitonine à 1 pour 100, chauffer à 60-70° et agiter mécaniquement pendant cinq minutes. Nous avons remplacé ce dernier mode par une agitation à la main, au moyen d'une baguette de verre et en laissant le tout à l'étuve pendant une heure. Le mélange est filtré, puis lorsque le précipité est bien égoutté, la quantité de solution de digitaline étant par conséquent très faible, on le lave au chloroforme puis à l'éther ; la dessication est faite sur l'acide sulfurique et dans le vide. Les poids de digitonide ainsi obtenus ont été les suivants :

Globicephalus melas	0.3004
Pseudorca crassidens	0.3162
Centrophorus squamosus	0.2632
Centroscymnus cœlolepis	0.2400
Hexanchus griseus	0.2972

La plupart de ces chiffres sont évidemment trop élevés, car les 20 centigrammes de digitonine ajoutés à chaque échantillon doivent donner un poids maximum de 0.2642 de digitonide d'après la formule :

$$\underset{\text{Cholestérine}}{C^{27}\,H^{46}\,O} + \underset{\text{Digitonine}}{C^{55}\,H^{91}\,O^{28}} = \underset{\text{Digitonide}}{C^{82}\,H^{140}\,O^{29}}$$

P. mol. 386 — 1202 — 1588

Aucun solvant étranger n'ayant été ajouté avant la filtration, on a pu ainsi enlever la majeure partie de l'huile contenant l'excès, s'il y en a, de digitonine ; on ne peut donc expliquer le poids excessif du digitonide qu'en admettant la précipitation avec la cholestérine, d'un autre produit.

Afin de déterminer le poids réel de la cholestérine précipitée à l'état de digitonide nous avons traité, comme précédemment, chacun de ces résidus par 4 centimètres cubes d'anhydride acétique ; le mélange a été chauffé jusqu'à dissolution et maintenu à l'ébullition pendant cinq minutes. Dans chacun des tubes, 20 centimètres cubes d'alcool à 50° ont été ajoutés et par une vigoureuse agitation on a provoqué la cristallisation de l'acétate. Après un repos d'une nuit, celui-ci a été recueilli sur un filtre taré et pesé. Voici les poids trouvés pour les 50 grammes d'huile mis en expérience :

Globicephalus melas	0.0420
Pseudorca crassidens	0.0354
Centrophorus squamosus	0.0276
Centroscymnus cœlolepis	0.0250
Hexanchus griseus	0.0528

Ces chiffres permettent de calculer le poids de cholestérine correspondant à l'acétate et en doublant on ramène à 100 grammes d'huile.

Globicephalus melas	0.0756
Pseudorca crassidens	0.0636
Centrophorus squamosus	0.0496
Centroscymnus cœlolepis	0.0450
Hexanchus griseus	0.0950

Nous nous sommes assuré de la pureté de ces acétates en déterminant leur point de fusion, en prenant toutes les précautions qui ont été indiquées plus haut. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Globicephalus melas	114°3
Pseudorca crassidens	114.2
Centrophorus squamosus	114.3
Centroscymnus cœlolepis	114.1
Hexanchus griseus	114.3

Cholestérine combinée. — En soustrayant le poids de la cholestérine libre du poids de la cholestérine totale on obtient la quantité de cholestérine combinée ou éthérifiée.

Cholestérine p. °/₀ :

	totale	libre	combinée
Globicephalus melas	0.0803	0.0756	0.0047
Pseudorca crassidens	0.0659	0.0636	0.0023
Centrophorus squamosus	0.0511	0.0496	0.0015
Centroscymnus cœlolepis	0.0659	0.0450	0.0209
Hexanchus griseus	0.1167	0.0950	0.0217

De ces essais il résulte que :

1° L'on ne peut calculer le poids de la cholestérine d'après le poids du digitonide, celui-ci étant toujours trop élevé.

2° Il faut traiter le digitonide par l'anhydride acétique pour former l'acétate de cholestérine, facilement obtenu pur. Du poids de l'acétate on peut obtenir le poids correspondant de cholestérine en le multipliant par le coefficient 0.901.

3° Dans les huiles d'animaux marins que nous avons étudiées, la cholestérine éthérifiée existe en très petite quantité.

ACTION DE L'ACIDE PICRIQUE EN SOLUTION BENZÉNIQUE SUR LES HUILES

Nous avons observé que lorsqu'on ajoute à des huiles de poissons une solution saturée d'acide picrique dans la benzine ou dans l'éther, préparée au moment

de l'emploi, on obtient, dans certains cas un abondant précipité cristallin. Nous avons donc traité les huiles que nous analysions, en mélangeant par parties égales, l'huile et le réactif.

Globicephalus melas	Aucune cristallisation
— —	—
— —	—
Pseudorca crassidens	—
Thalassochelys caretta	—
Centrophorus calceus	Abondante cristallisation
— — petits	—
— *squamosus*	—
— —	—
— — grands	—
Centroscymnus cœlolepis	—
— —	—
Hexanchus griseus	Aucune cristallisation
Harriotta raleyghiana	—

Nous renvoyons à la fin du fascicule où l'on trouvera les photographies de ces cristaux (Pl. I et III).

Nous avons essayé de déterminer la dilution optima pour obtenir ces cristaux. Pour cela, dans une série de tubes, nous avons versé une même quantité d'huile, puis nous avons ajouté des quantités croissantes de réactif.

Huile de *Centrophorus squamosus*

Tubes N°	1	2	3	4	5	6
Huile	2	2	2	2	2	2
Sol. A. picrique (benzine)	1	2	4	6	8	10

Les tubes 1 et 2 ont donné immédiatement de petites lamelles; un quart d'heure environ après le tube 3 a commencé à fournir des cristaux, puis ensuite le n° 4. Dans la suite les autres ont laissé déposer des cristaux, mais nous avons observé que ces derniers se formaient moins nombreux, mais plus gros, à mesure que la dilution augmentait.

Avec l'huile de *Centroscymnus cœlolepis* l'essai a été fait dans les mêmes conditions et les résultats ont été identiques.

Nous avons recherché si d'autres huiles d'animaux marins donnaient de pareils cristaux; les collections du Musée Océanographique de Monaco nous ont permis de faire l'essai sur un nombre assez élevé d'échantillons différents :

Ziphius cavirostris	1 échantillon
Balæna mysticetus	3 —
Phoca groenlandica	6 —
Gadus morrhua	9 —
Somniosus microcephalus	2 —
Clupea harengus	3 —
Huile de Couronne	2 —

Aucune de ces huiles n'a donné les cristaux que les huiles de *Centrophorus calceus*, *Centrophorus squamosus* et *Centroscymnus cœlolepis* nous avaient fournis.

Un dosage de ces cristaux a été tenté, mais nous nous sommes aperçu, ainsi qu'on le verra plus loin, lors de l'étude de l'hydrocarbure, que le produit cristallisé se décomposait dès qu'on cherchait à le purifier.

DOSAGE DE L'IODE DANS LES HUILES

La présence de l'iode ayant été signalée dans l'huile de foie de morue, il nous a paru intéresssant de rechercher ce métalloïde dans les huiles que nous étudions.

Nous avons modifié la technique de G. Fendler et W. Stubler (9) en partant d'une quantité beaucoup plus grande d'huile, car nous nous sommes aperçu, après bien des essais, qu'en opérant sur une quantité trop faible d'huile, l'iode mis en liberté pouvait échapper totalement à l'œil, même le mieux exercé. Voici comment nous avons opéré.

Dans une grande capsule à fond rond, 100 grammes d'huile ont été saponifiés au moyen de 100 à 150 centimètres cubes (suivant l'indice de saponification) d'une solution alcoolique de potasse obtenue en dissolvant 120 grammes de KOH dans une quantité suffisante d'alcool à 95° pour obtenir 1000 centimètres cubes. Le mélange est chauffé au bain-marie, tout en agitant, jusqu'à ce que l'alcool soit complètement évaporé, ce qui nécessite plusieurs heures, temps de beaucoup supérieur à la durée nécessaire à la saponification complète de l'huile. On introduit alors, par petites portions, le savon dans une capsule d'un demi-litre à fond rond, que l'on chauffe très lentement, en agitant tout le temps. La masse se gonfle et s'enflamme bientôt. Lorsque la combustion de cette première portion est terminée on ajoute une nouvelle quantité de produit et l'on recommence la combustion comme précédemment. L'opération est répétée jusqu'à combustion complète du savon. Cette opération est délicate et longue car si les quantités de savon ajoutées sont trop importantes, la masse risque de déborder de la capsule, accident qui entraîne la perte du dosage.

Lorsque tout le savon est ainsi brûlé, on élève lentement la température afin d'éviter la rupture de la capsule, jusqu'à ce que la masse charbonneuse soit à peu près complètement consumée, ce qui demande parfois une journée entière. On porte alors la capsule dans un exsiccateur et on la laisse refroidir. On constate que la masse est spongieuse, friable mais contient encore beaucoup de charbon. On l'écrase doucement au moyen d'un pilon de verre et l'on recommence la calcination soit dans la capsule même, soit dans une capsule à incinération, de 60 millimètres de diamètre, largement suffisante pour contenir la totalité des cendres de savon. On pousse la calcination jusqu'à ce que celles-ci soient blanches ou gris très clair.

La masse est épuisée par de l'eau distillée, et filtrée. La solution est introduite dans une ampoule à décantation de 1 litre, on ajoute 30 à 40 centimètres cubes de

sulfure de carbone et l'on acidule le mélange au moyen de 50 à 70 centimètres cubes d'une solution d'acide sulfurique à 25 pour cent. Il faut ajouter lentement l'acide afin d'éviter les projections et remuer tout le temps. Lorsque l'effervescence est calmée, et que tout l'acide a été ajouté, on verse 40 centimètres cubes d'une solution de bichromate de potasse à 10 pour cent. On bouche l'ampoule et on l'agite vigoureusement ; l'iode est mis en liberté et se dissout dans le sulfure de carbone. Il est nécessaire de recommencer à plusieurs reprises l'agitation, afin d'être sûr que tout l'iode a été dissous. La solution sulfocarbonique est séparée sur un filtre mouillé, lavée à l'eau distillée, puis versée en crevant le filtre dans un flacon bouché à l'émeri ; cette solution est rosée ; on titre l'iode au moyen d'une solution centinormale d'hyposulfite de soude.

Pour augmenter la visibilité de la teinte, lorsque la quantité d'iode est très faible, nous nous sommes servi d'un tube à essai au lieu d'un flacon, en l'observant par le bout, on peut arriver à constater facilement la présence de $0^{gr}.0001$ d'iode.

On comprend alors que si l'on part d'une quantité trop faible d'huile, 25 grammes par exemple, comme l'indiquent G. Fendler et W. Stubler, on peut ne pas constater la présence de l'iode ; tandis qu'en opérant sur 100 grammes il est plus facile de doser le métalloïde.

Voici les résultats que nous avons obtenus en opérant sur 100 grammes d'huile :

Globicephalus melas.	0.00012
Centroscymnus cœlolepis	0.00043
Hexanchus griseus	0.00055

Nous avons tenu à contrôler ces résultats en dosant l'iode dans deux échantillons d'huile de foie de morue :

Huile foie de morue officinale ambrée.	0.00061
— —	0.00040

Lewkowitsch (**22**, p. 969) rapporte les résultats obtenus par quelques auteurs :

		Observateurs
Huile de foie de morue pâle . . .	0.020	Andrès
— — jaune. . .	0.031	—
— — — . . .	0.00138-0.00434	Stanford
— — — . . .	0.0002	Heyerdahl

Les deux premiers résultats nous paraissent trop élevés, une erreur d'impression peut les expliquer, à moins que l'observateur n'ait été trompé sur la qualité de l'huile ; en effet, Lewkowitsch signale qu'à la suite de l'attribution à l'iode de la valeur thérapeutique de l'huile de foie de morue, on a trouvé des huiles auxquelles de l'iode avait été frauduleusement ajoutée.

TROISIÈME PARTIE

Étude de la matière insaponifiable ; extraction d'un hydrocarbure

ÉTUDE DE L'INSAPONIFIABLE

Nous avons montré dans un chapitre précédent que certaines des huiles que nous avons étudiées contenaient des quantités parfois énormes de matières insaponifiables. C'est ainsi que nous avons trouvé :

Centrophorus calceus	60 pour cent
— — petits	76 —
— *squamosus*	84 —
— —	86 —
— — grands	72 —
Centroscymnus cœlolepis	53 —

Nous avons donc cherché à connaître la nature de ces produits. Pour cela, nous avons traité d'assez grandes quantités d'huile au moyen de l'appareil suivant (Pl. 1, fig. 2).

Nous avons fait adapter à un ballon de cinq à six litres tubulé un robinet de verre, de façon à pouvoir soutirer les liquides après leur séparation. Quant au procédé de traitement nous avons suivi la technique de M. Leys, précédemment décrite, mais en partant de 200 ou 250 grammes d'huile à la fois. La solution alcoolique de potasse, la benzine et l'eau ont été ajoutées dans les proportions :

Huile	250 gr.
Solution alcoolique de KOH à 6 %	500 cc.
Benzine cristallisable	1500 cc.
Eau	2000 cc.

Le mode opératoire a été exactement le même que pour les dosages. La solution benzénique a été distillée et les dernières traces de solvant chassées en chauffant le résidu au bain-marie dans une grande capsule.

Densité. — La densité de cet insaponifiable a été déterminée par la méthode du flacon à 15° (eau à 15° = 1).

Centrophorus calceus	0.8653
— *squamosus*	0.8660
Centroscymnus cœlolepis	0.8724

Siccativité. — La quantité d'oxygène fixée par les huiles ayant été étudiée, il nous a paru intéressant de déterminer la quantité de ce métalloïde que l'insa-

ponifiable pouvait, à son tour, absorber. La technique de Livache, précédemment décrite,a été point par point suivie.Les pesées,effectuées chaque jour à la même heure, ont été poursuivies jusqu'à ce que le poids des capsules soit constant. Les tableaux suivants donnent tous nos résultats, rapportés à 100 grammes d'insaponifiable, mais les graphiques reproduits à la fin du fascicule (Pl. IV) montrent mieux l'absorption de l'oxygène.

SICCATIVITÉ DE L'INSAPONIFIABLE

ABSORPTION JOURNALIÈRE DE L'OXYGÈNE

(Résultats rapportés à 100 grammes)

Jours	Centrophorus squamosus	Centrophorus squamosus (grands)	Centroscymnus cœlolepis	Jours	Centrophorus squamosus	Centrophorus squamosus (grands)	Centroscymnus cœlolepis
1	0.429	0.918	0.597	40	5.275	22.435	12.749
2	0.820	1.397	0.956	41	5.353	22.634	12.948
3	1.055	1.796	1.314	42	5.509	22.703	13.266
4	1.211	2.355	1.434	43	5.627	22.850	13.306
5	1.446	2.834	1.792	44	5.705	22.983	13.346
6	1.602	3.433	1.912	45	5.783	23.093	13.346
7	1.719	4.071	1.912	46	5.861	23.106	13.386
8	1.758	5.069	2.310	47	5.978	23.133	13.466
9	1.992	6.347	2.589	48	6.076	23.156	13.705
10	2.149	7.345	2.709	49	6.213	23.200	13.784
11	2.266	8.942	2.988	50	6.369	23.273	13.944
12	2.461	10.279	3.266	51	6.525	23.273	14.023
13	2.461	11.536	3.585	52	6.760	23.273	14.223
14	2.774	13.373	4.302	53	6.916	23.273	14.382
15	2.774	13.652	4.302	54	6.994	23.273	14.541
16	2.852	14.650	4.581	55	7.190	23.273	14.741
17	2.930	15.768	4.980	56	7.424	23.300	14.860
18	3.048	16.047	4.980	57	7.776	23.322	14.900
19	3.087	16.646	5.693	58	8.050	23.322	14.940
20	3.243	17.445	6.135	59	8.284	23.322	15.099
21	3.321	18.243	6.573	60	8.479	23.341	15.258
22	3.360	18.642	7.250	61	8.598	23.363	15.258
23	3.360	19.041	7.410	62	8.792	23.380	15.258
24	3.360	19.481	7.808	63	8.942	23.400	15.378
25	3.673	20.079	8.286	64	9.300	23.430	15.657
26	3.712	20.279	8.565	65	9.476	23.450	15.657
27	3.829	20.638	8.964	66	9.690	23.479	15.657
28	4.025	21.237	9.561	67	9.875	23.510	15.657
29	4.064	21.397	9.880	68	10.003	23.600	15.657
30	4.220	21.556	10.438	69	10.221	23.600	15.800
31	4.376	21.636	10.756	70	10.590	23.870	15.936
32	4.533	21.656	11.035	71	10.712	23.870	15.936
33	4.650	21.696	11.354	72	10.824	23.870	15.936
34	4.650	21.736	11.513	73	10.966	23.870	15.986
35	4.822	22.035	11.713	74	11.137	23.870	16.095
36	4.923	22.155	12.031	75	11.289	23.870	16.132
37	4.962	22.435	12.350	76	11.488	23.870	16.254
38	5.041	22.435	12.430	77	11.632	23.870	16.385
39	5.080	22.435	12.549	78	11.840	23.870	16.533

Jours	Centrophorus squamosus	Centrophorus squamosus (grands)	Centroscymnus cœlolepis
79	11.998	23.870	16.551
80	12.270	23.870	16.573
81	12.322		16.573
82	12.387		16.573
83	12.523		16.563
84	12.700		16.653
85	12.948		16.653
86	13.130		16.653
87	13.362		16.791
88	13.599		16.972
89	13.652		16.972
90	13.794	23.870	16.972
91	14.000		17.020
92	14.246		17.098
93	14.500		17.126
94	14.732		17.211
95	14.937		17.325
96	15.240		17.410
97	15.290		17.410
98	15.329		17.410
99	15.357		17.410
100	15.582	23.870	17.410
101	15.748		17.410
102	15.932		17.498
103	16.177		17.529
104	16.285		17.529
105	16.412		17.529
106	16.721		17.585
107	16.980		17.664
108	17.064		17.702
109	17.116		17.768
110	17.116	23.870	17.768
111	17.116		17.768
112	17.234		17.821
113	17.421		17.885
114	17.599		17.932
115	17.882		17.992
116	18.042		18.045
117	18.171		18.127
118	18.171		18.127
119	18.171		18.127
120	18.171	23.870	18.127
121	18.198		18.154
122	18.235		18.154
123	18.289		18.167
124	18.366		18.195
125	18.426		18.195
126	18.542		18.227
127	18.735		18.285
128	18.821		18.301
129	18.913		18.366
130	18.987	23.870	18.432
131	19.000		18.497
132	19.127		18.605
133	19.206		18.645
134	19.289		18.645
135	19.289		18.645
136	19.289		18.645
137	19.289		18.645
138	19.289		18.645
139	19.289		18.645
140	19.289	23.870	18.645
141	19.421		18.703
142	19.534		18.756
143	19.705		18.793
144	19.827		18.825
145	19.890		18.844
146	19.925		18.882
147	19.997		18.926
148	20.127		18.987
149	20.301		19.035
150	20.416	23.870	19.164
151	20.499		19.190
152	20.524		19.211
153	20.524		19.211
154	20.551		19.235
155	20.573		19.235
156	20.597		19.235
157	20.622		19.252
158	20.647		19.252
159	20.668		19.252
160	20.689	23.870	19.275
161	20.710		19.275
162	20.739		19.275
163	20.758		19.275
164	20.773		19.296
165	20.794		19.296
166	20.794		19.296
167	20.823		19.352
168	20.843		19.420
169	20.869		19.502
170	20.881	23.870	19.603
171	20.910		19.620
172	20.910		19.681
173	20.931		19.753
174	20.957		19.753
175	21.066		19.782
176	21.109		19.800
177	21.162		19.800
178	21.199		19.824
179	21.219		19.869
180	21.219	23.870	19.920
181	21.219		19.920
182	21.219		19.920
183	21.219		19.920
184	21.219		19.920
185	21.219		19.920
190	21.219	23.870	19.920
210	21.219	23.870	19.920

Action de l'acide picrique. — L'insaponifiable additionné d'une solution d'acide picrique dans la benzine ou l'éther, laisse déposer des cristaux analogues à ceux obtenus avec les huiles. On les a obtenus en mélangeant 10 grammes d'insaponifiable avec 25 centimètres cubes de solution récente d'acide picrique (Pl. III).

SÉPARATION D'UN HYDROCARBURE

Les constantes que nous avions publiées en 1914 (**28**) nous amenèrent, à cette époque, à traiter les matières insaponifiables par la méthode de M. Leys, afin d'en rechercher la composition. Nous pûmes ainsi isoler, dès juillet 1914, un hydrocarbure et le présenter à M. Richard, Directeur du Musée Océanographique de Monaco et à M. le Professeur Imbert, de la Faculté de Pharmacie de Montpellier.

La guerre vint arrêter nos recherches et emporté dans le grand drame mondial nos travaux passèrent après nos devoirs envers la Patrie. Nous eûmes le grand tort de ne pas déposer immédiatement, au moment de notre mobilisation, une note à l'Académie des Sciences pour mentionner notre découverte et assurer sa priorité. Ce n'est qu'en 1916 que M. Tsujimoto et M. Chapman, isolèrent en même temps, et en deux points très éloignés du globe, d'huiles analogues à celles que nous avions étudiées, un hydrocarbure identique à celui que nous avions obtenu en 1914.

Quoi qu'il en soit, nous allons indiquer la méthode de M. Leys que nous avons primitivement suivie; depuis nous l'avons abandonnée pour employer la distillation dans le vide.

Méthode de Leys. — L'alcool amylique dissout abondamment, comme on le sait, l'acide chlorhydrique gazeux. Or, chose curieuse, une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique se dissout également en toutes proportions dans l'alcool amylique. C'est ainsi que l'acide chlorhydrique fumant, à 22° Baumé, des laboratoires, se mélange parfaitement à cet alcool.

Si l'on prend le mélange à volumes égaux d'alcool amylique et d'acide fumant et qu'on le chauffe, il dissout parfaitement les alcools supérieurs tel que l'alcool myricique. La solution est complète et il ne se produit aucune séparation. Celle-ci n'interviendrait qu'après plusieurs heures d'ébullition, par suite d'une éthérification de l'alcool.

Par refroidissement, le mélange se prend en une masse blanche, bouillie cristalline sans cohésion, d'alcool myricique.

On peut en isoler très facilement cet alcool à l'état pulvérulent. Il suffit de jeter la bouillie sur un filtre, puis quand elle est bien égouttée, de laver deux fois à l'acide chlorhydrique concentré, puis à l'eau froide et de sécher dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique.

Au contraire un hydrocarbure, tel que la paraffine, n'est pas soluble dans ce mélange et remonte à la surface, sans amener de séparation entre l'alcool amylique et l'acide chlorhydrique. Par refroidissement, il se solidifie sous forme de loupe qui s'enlève facilement.

Pratiquement voici comment M. Leys conseille d'opérer. On prend la capsule qui renferme l'insaponifiable (provenant de 10 grammes de corps gras) et l'on y verse, en plusieurs fois, 100 centimètres cubes d'alcool amylique. On chauffe la capsule après addition de chaque fraction et, avant d'introduire la fraction suivante, l'on évacue la solution précédente dans un gobelet de Bohême, forme haute, de 300 centimètres cubes. On répète trois ou quatre fois cette opération pour obtenir un lavage parfait de la capsule.

La dernière fraction d'alcool amylique est mise à part dans un tube à essai.

On verse alors dans le vase de Bohême, 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant, en mélangeant avec un agitateur, puis l'on porte sur une plaque chauffante d'amiante, en agitant lentement, mais continuellement, afin d'éviter les soubresauts qui se produiraient au début et qui pourraient chasser une partie de la masse hors du vase.

On porte à l'ébullition le restant de l'alcool amylique contenu dans le tube à essai, on soulève l'agitateur hors du vase et on le lave en faisant couler tout le long l'alcool amylique bouillant. On élève alors la température du gobelet. Le liquide ne tarde pas à entrer en ébullition et celle-ci se fait lentement et sans soubresauts. Au bout de quelques minutes, on retire le feu, et on laisse le vase sur la plaque chauffante où il se refroidit lentement.

On constate alors qu'une couche huileuse limpide surnage le mélange alcool amylique - acide chlorhydrique.

Tout se prend en masse par le refroidissement et la bouillie cristalline, sans cohésion, est surmontée d'un gâteau d'hydrocarbures que l'on sépare facilement.

On le purifie, car on a pu en l'enlevant entraîner une petite quantité du produit cristallisé, en le dissolvant dans un mélange de 25 centimètres cubes d'alcool amylique et de 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant, en procédant comme précédemment, mais en opérant dans un petit gobelet pour diminuer le diamètre du gâteau d'hydrocarbures.

Finalement on enlève ce dernier, on le sèche entre des doubles de papier filtre et on le porte dans une petite capsule pour le fondre et se débarrasser de toute odeur amylique; on laisse ensuite refroidir dans le vide.

La partie cristalline est séparée par filtration et lavages à l'acide chlorhydrique puis à l'eau distillée, enfin on sèche dans le vide sur l'acide sulfurique.

Nous avons donc ainsi traité les produits insaponifiables provenant de l'huile de *Centroscymnus cœlolepis*. Nous avons obtenu d'une part un gâteau d'hydrocarbures et d'autre part un résidu, cristallisé. Afin de les purifier nous les avons traités par l'éther sulfurique et nous avons constaté que les hydrocarbures retenaient une quantité assez grande de produits cristallisés, identiques au produit déjà séparé, et que ce dernier retenait, à son tour, une certaine quantité d'hydrocarbure. Finalement après évaporation de l'éther nous avions un produit liquide, épais, très coloré et un produit cristallisé blanc.

Nous avons alors essayé de décolorer le liquide en le traitant après dissolution dans l'éther, par le noir animal. Nous avons d'abord opéré avec de petites quantités de ce corps et en renouvelant le charbon jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne modifie plus la couleur du produit précédemment obtenu. Il a fallu employer un poids de noir environ double du produit primitif. Finalement la solution éthérée a été évaporée et les dernières traces d'éther chassées dans le vide.

Le produit est alors un liquide jaune pâle, neutre au tournesol, d'une odeur aromatique agréable. Il brûle sur une lame de platine avec une flamme éclairante, mais si on l'introduit dans une flamme, avec un fil de cuivre, il la colore énergiquement en vert. Chauffé, sans l'enflammer, dans une capsule de platine il répand d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique.

Le chlore qu'il renferme a été dosé selon la méthode de Liebig : décomposition à chaud d'un poids connu de la substance, en présence d'un excès de chaux vive. Dissolution après l'opération, de la chaux dans une solution d'acide nitrique et précipitation de l'halogène par l'azotate d'argent. Du poids de chlorure d'argent, on déduit la quantité de chlore contenu dans la prise d'essai. Les résultats sont ensuite rapportés à 100 grammes.

Prise d'essai	0.4062	0.3856	0.3658
Poids du chlorure d'argent . . .	0.1744	0.1626	0.1650
Chlore pour 100.	10.61	10.42	10.54

Le chlore a été éliminé par ébullition du produit dissous dans de l'alcool à 95°, en présence de potasse caustique, en excès, et de poudre de zinc. Le mélange a été chauffé pendant cinq heures au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant.

Au bout de ce temps, après filtration sur de la soie de verre, la majeure partie de l'alcool a été chassée par distillation et le résidu, dissous dans de l'éther, a été lavé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavages ne donnent plus les réactions des chlorures. La solution éthérée a été séchée sur du sulfate de sodium anhydre et l'éther distillé, les dernières traces chassées dans le vide. Le produit obtenu ne colorait plus la flamme en présence d'un fil de cuivre.

Le résultat de tous ces traitements est un liquide jaune clair d'une odeur agréable rappelant le citron ou la citronnelle.

Densité à 15°	0.8934
Déviation réfractométrique à 20°	1.4892
Indice d'iode Vijs.	372
Déviation polarimétrique sous 20^{cm}.	0

Les cristaux, obtenus par le procédé de Leys, ont d'abord été considérés, selon les indications données par l'auteur à propos des cires, comme étant des alcools. Nous avions deux sortes de produits : les cristaux formés au sein du mélange alcool amylique-acide chlorhydrique et les cristaux retirés par l'éther des hydrocarbures.

Ces deux produits sont à peu près insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool à 95° chaud, un peu plus solubles dans l'alcool absolu. Ils se déposent tous deux, dans ces liquides sous forme de petites lamelles en losange, chatoyantes (Pl. III, fig. 9 et 10).

Nous avons vu qu'avec le fil de cuivre ils communiquent à la flamme la couleur verte caractéristique des composés chlorés. Ce corps a donc été dosé, comme précédemment, par la méthode de Liebig.

1° *Cristaux formés dans le mélange alcool amylique-acide chlorhydrique.*

Prise d'essai	0.3066	0.3084
Poids du chlorure d'argent	0.4200	0.4212
Chlore pour cent	33.86	33.76

2° *Cristaux retirés des hydrocarbures.*

Prise d'essai	0.3194	0.3166
Poids du chlorure d'argent	0.4350	0.4322
Chlore pour cent	33.67	33.75

On voit par ces résultats que ces produits contiennent la même quantité de chlore.

Ces quantités énormes de chlore fixées à un alcool nous parurent étranges, les alcools ne fixant, généralement, dans les conditions de l'opération que des quantités minimes de métalloïde. D'autre part l'alcool que l'on trouve, ainsi qu'on l'a vu précédemment, étant la cholestérine, nous fîmes un essai pour nous rendre compte de la quantité de chlore qui pouvait être fixée, si toutefois il pouvait y avoir combinaison, dans les conditions ou nous opérions.

Cinq grammes de cholestérine furent traités à chaud, comme pour l'insaponifiable, par 100 centimètres cubes d'alcool amylique et addition, après dissolution, de 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. La masse s'épaissit d'abord, puis redevient limpide et brusquement on voit une cristallisation se former. On maintient l'ébullition pendant quelques minutes et le tout est abondonné au repos jusqu'au lendemain.

De grandes aiguilles se sont formées ; on ajoute, sur la masse filtrée, de l'acide chlorhydrique puis de l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavages soient neutres au tournesol. Le résidu est desséché dans le vide sur de l'acide sulfurique. Poids des cristaux ainsi obtenus : 3 gr. 70. Le produit donne les réactions du chlore ; un dosage de ce métalloïde est effectué par la méthode de Liebig.

Prise d'essai	0.2720
Poids du chlorure d'argent	0.0208
Chlore pour cent	1.89

Ce résultat montre donc que, dans des conditions de traitement identiques, le produit cristallisé obtenu avec la matière insaponifiable extraite de l'huile, contient une quantité de chlore beaucoup plus grande que celle fixée par la cholestérine

(le dosage du chlore ayant été fait, pour ce corps, sur un produit non purifié par des cristallisations successives).

Nous avons alors essayé de décomposer le produit chloré, extrait de l'insaponifiable, pour obtenir le produit primitif, dont il est le sel. Pour cela nous avons traité une certaine quantité de cristaux, dissous dans de la benzine chaude, par de la potasse alcoolique. Le mélange a été soumis à une longue ébullition au réfrigérant ascendant. Le résidu contenant encore du chlore a été repris par de la potasse en présence de poudre de zinc ; puis constatant encore la présence du chlore, on a fait agir de l'hydrate d'argent qui a enfin débarrassé, après une ébullition de 2 heures, le produit de toute trace de chlore. Après avoir chassé toute trace de solvant et lavé convenablement le produit on a obtenu un liquide huileux, jaune clair, ne colorant plus en vert la flamme, en présence d'un fil de cuivre.

Ce liquide est d'une odeur agréable identique au produit retiré de la masse d'hydrocarbure. Son indice de réfraction est 1.4896, très voisin de 1.4892 donné par le précédent produit. Il ne donne aucune des réactions des alcools. L'indice d'iode déterminé par la méthode de Vijs est de 370 chiffre voisin de 372 indice de l'hydrocarbure déjà isolé.

Enfin une petite quantité de ce liquide dissous dans de l'éther a été soumis à un courant d'acide chlorhydrique gazeux, suivant la technique qui sera indiquée plus loin, des cristaux blancs identiques à ceux dont on était parti, se sont formés au sein de la solution éthérée. Leur analyse a donné :

Prise d'essai	0.1915
Poids du chlorure d'argent	0.2600
Chlore pour cent.	33.56

Il est donc permis de conclure que les cristaux considérés comme des alcools, ne sont que le chlorhydrate de l'hydrocarbure, sel formé par l'acide chlorhydrique du mélange alcool amylique-acide chlorhydrique.

En résumé ce procédé, excellent lorsque l'on a affaire à des cires d'abeilles ou de Carnauba, ne contenant que des hydrocarbures saturés, ne peut être utilisé, lorsque l'on a des produits non saturés. Les difficultés que nous avons rencontrées pour purifier les produits que nous avions isolés, peuvent entraîner à commettre des erreurs. Enfin la petite quantité de cholestérine que nous avons précédemment dosée au moyen de la digitonine, n'a pas été retrouvée.

Nous avons donc modifié notre technique et nous avons employé la distillation sous pression réduite.

Distillation fractionnée de l'insaponifiable sous pression réduite. — La matière insaponifiable (100 grammes) est placée dans un ballon tubulé de 250 centimètres cubes ; le col est bouché au moyen d'un bouchon de liège traversé par un thermomètre dont la cuvette est placée juste au niveau de la soudure de la tubulure, et par un tube de verre étiré au chalumeau de façon à obtenir un tube capillaire

suffisamment fin pour pouvoir l'entourer autour de la main sans le briser. Ce tube est destiné à ménager une rentrée d'air minime, mais suffisante, pour régulariser l'ébullition du liquide et éviter les projections violentes qui risqueraient de provoquer la rupture de l'appareil, ou, ce qui est moins grave, de compromettre la distillation par des projections inopinées. Nous avons fait quelques essais, qui ne nous ont d'ailleurs pas satisfait, en supprimant ce tube et en cherchant à régulariser l'ébullition au moyen de minuscules perles de verre. Le tout plonge dans un bain d'huile (Pl. II, fig. 2).

La tubulure est reliée à un réfrigérant dont l'extrémité s'engage dans un appareil de Pauly à quatre flacons permettant, par une simple rotation de l'appareil, de fractionner les diverses parties de la distillation.

L'appareil de Pauly est réuni à un manomètre tronqué, à mercure et à glace mobile, lequel est, lui-même, mis en communication, au moyen d'un robinet à trois voies, à une trompe à mercure et à une trompe à eau. Celle-ci sert au début à enlever la majeure partie de l'air contenu dans l'appareil, puis, lorsque l'on voit sur le manomètre que le maximum de vide est atteint, par la fixité du mercure, on isole la trompe à eau au moyen du robinet à trois voies, et l'on met en marche la trompe à mercure. On a, auparavant, commencé à chauffer le bain d'huile, dans lequel plonge un thermomètre. L'ascension de la colonne de mercure doit être très lente, de façon à atteindre la température de 200° au moment où le vide est de 15 à 20 millimètres, vide facilement atteint si l'on a une bonne trompe et une pression d'eau suffisante.

Les bouchons ont été rendus absolument étanches en les recouvrant de la dissolution de caoutchouc qui sert à réparer les chambres à air de bicyclettes; le liquide volatil s'évaporant rapidement le caoutchouc forme une pellicule qui obture parfaitement les moindres fissures.

Nous nous sommes servi d'une trompe à mercure à une chute modifiée selon les indications de M. Debrun[1] (8), permettant de régler la vitesse de l'écoulement du mercure, suivant que le vide doit être poussé plus ou moins rapidement.

Le dispositif nouveau consiste en un cône de verre appuyant, par l'intermédiaire d'une bague de caoutchouc, sur l'entrée également conique du tube qui établit la communication entre le purgeur et la trompe.

Cet obturateur ne peut laisser rentrer l'air, car il est toujours noyé dans le mercure, la distance qui le sépare de l'entrée de la trompe est en effet de 90 centimètres; de cette façon, même lorsque le vide est fait et que le mercure est le plus bas possible dans le purgeur, il se trouve recouvert de 15 centimètres au moins de mercure.

[1] Nous tenons à remercier tout particulièrement M. Debrun, Chimiste en chef des Douanes, à Nice, qui a bien voulu construire spécialement pour l'exécution de nos recherches la trompe dont nous nous sommes servi.

Pour régler ou arrêter l'écoulement du mercure, il suffit de soulever ou d'abaisser le cône au moyen d'une vis micrométrique fixée à l'extrémité supérieure de la tige de verre soudée au cône.

Les distillations ont été faites en deux temps : une première distillation a été faite sous 15 millimètres puis une partie des distillats a été redistillée sous 10 millimètres.

Centrophorus calceus

Matières insaponifiables 100 grammes. Pression 15 millimètres

N°	Température de distillation	Produits recueillis	Température du bain d'huile
1	Jusqu'à 272°	8.55	302°
2	272-276	48.70	302
3	276-276	41.80	302

Deuxième distillation, pression 10 millimètres. Portions 2 et 3 = 90 gr. 50

N°	Température de distillation	Produits recueillis	Température du bain d'huile
1	Jusqu'à 265	2.00	301
2	265-269	8.00	302
3	269-270	80.00	302

Centrophorus squamosus

Matières insaponifiables 102 grammes. Pression 16 millimètres

N°	Température de distillation	Produits recueillis	Température du bain d'huile
1	Jusqu'à 270	7.75	302
2	270-275	6.20	302
3	275-280	43.30	302
4	280-280	43.70	302

Deuxième distillation. Pression 10 millimètres. Portions 3 et 4 = 86 gr.

N°	Température de distillation	Produits recueillis	Température du bain d'huile
1	Jusqu'à 265	2.00	300
2	265-269	3.00	300
3	269-270	80.00	300

Centroscymnus cœlolepis

Matières insaponifiables 102 grammes. Pression 15 millimètres

N°	Température de distillation	Produits recueillis	Température du bain d'huile
1	Jusqu'à 266	6.35	302
2	266-272	8.30	303
3	272-276	26.60	303
4	276-276	54.10	303

Deuxième distillation. Pression 10 millimètres. Portions 3 et 4 = 80 gr. 60

N°	Température de distillation	Produits recueillis	Température du bain d'huile
1	Jusqu'à 266	1.00	300
2	266-270	4.00	300
3	270-270	75.00	300

Caractères physiques. — Les produits recueillis dans les portions n° 3 des deuxièmes distillations sont liquides, fluides, d'une couleur jaune clair et d'une odeur agréable rappelant la citronnelle.

Poids spécifique. — Le poids spécifique a été déterminé à 15° (eau à 15° = 1).

Centrophorus calceus. 0.8626
— *squamosus.* 0.8624
Centroscymnus cœlolepis 0.8635

Déviation réfractométrique :

Centrophorus calceus . . . . . 1.4968 à 20°
— *squamosus* . . . . . 1.4960 à 20°
— — . . . . . 1.5960 à 21°
Centroscymnus cœlolepis. . . . . . 1.4952 à 20°

L'hydrocarbure obtenu par réduction du produit chloré préparé selon le procédé de Leys, a été distillé, à son tour, dans les mêmes conditions que les matières insaponifiables.

Poids du produit 63 grammes. Pression 10 millimètres

N°	Température de distillation	Produits recueillis	Temperature du bain d'huile
1	Jusqu'à 257	5.15	290
2	257-265	2.30	295
3	265-268	9.20	298
4	268-268	43.40	300

Les fractions 1 et 2 sentent beaucoup plus la citronnelle que les fractions 3 et 4.

Densité de la fraction n° 4 à 15° 0.8630

Déviation réfractométrique :

Fractions	Déviations	
1	1.4800	à 22°
3	1.4890	à 22°
4	1.4920	à 22°

Une nouvelle série de distillations nous ayant procuré de nouvelles quantités de produits, nous les avons traités par du sodium métallique, afin de constater si les produits distillés diffèreraient notablement des produits déjà obtenus ; ce qui indiquerait que pendant la série des opérations les corps que nous avons isolés se seraient légèrement oxydés.

Centrophorus calceus

Produit déjà distillé 50 grammes. Pression 10 millimètres. Sodium 1 gr. 50

N°	Température de distillation	Produits recueillis	Température du bain d'huile
1	Jusqu'à 266	3.62	297
2	266-269	5.80	299
3	269-269	40.20	299

Centrophorus squamosus

Produit déjà distillé 71 grammes. Pression 10 millimètres. Sodium 1 gr. 50

N°	Température de distillation	Produits recueillis	Température du bain d'huile
1	Jusqu'à 265	6.85	298
2	265-269	5.85	298
3	269-269	57.60	298

Centroscymnus cœlolepis

Produits déjà distillés 82 grammes. Pression 10 millimètres. Sodium 2 gr.

N°	Température de distillation	Produits recueillis	Température du bain d'huile
1	Jusqu'à 265	7.85	297
2	265-269	13.40	298
3	269-270	59.00	298

Les trois distillations ont été effectuées de la même façon que précédemment ; le sodium est resté absolument brillant sans que nous ayons constaté la moindre trace d'oxydation.

Les distillats sont moins colorés que les liquides qui les ont fournis ; ils sont presque incolores et sentent tous la citronnelle.

Densité déterminée à 15° (eau à 15° = 1) :

Centrophorus calceus.	0.8629
— *squamosus*	0.8630
Centroscymnus cœlolepis	0.8627

Indice de réfraction déterminé à 20° :

Centrophorus calceus.	1.4957
— *squamosus*	1.4958
Centroscymnus cœlolepis	1.4960

DISTILLATION FRACTIONNÉE DES HUILES SOUS PRESSION RÉDUITE

Dans le chapitre précédent, nous avons rapporté les résultats obtenus en distillant les matières insaponifiables. Nous allons montrer, maintenant, que nous sommes arrivé à séparer les mêmes produits en traitant directement les huiles, sous pression réduite.

Les distillations ont été conduites exactement comme les précédentes.

Centrophorus calceus

Poids d'huile traitée 125 grammes. Pression 10 millimètres

N°	Température de distillation	Produits recueillis	Température du bain d'huile
1	Jusqu'à 260	18.00	290
2	260-260	79.00	292

Il reste dans le ballon 28 grammes de résidu, constitué par les matières saponifiables de l'huile, qui ne passent pas à la distillation.

Si l'on calcule le pourcentage des produits qui ont distillé, on constate que pour les 125 grammes d'huile, 97 ont été séparés, soit 77.52 pour cent, chiffre bien voisin de celui obtenu par le dosage de l'insaponifiable, 76.64.

Ces produits ont, cependant entraîné une petite quantité d'acides gras. Pour s'en débarrasser il suffit de laver, ainsi que l'indique M. Tsujimoto (**46**), le distillat dissous dans de l'éther privé d'alcool, avec une solution aqueuse de soude. La solution éthérée est séparée, lavée à l'eau distillée, puis desséchée sur du sulfate de sodium anhydre. L'éther est évaporé, et le résidu redistillé.

Poids du produit 110 grammes. Pression 10 millimètres

N°	Température de distillation	Produits recueillis	Température du bain d'huile
1	Jusqu'à 265	2.00	290
2	265-268	4.00	293
3	268-268	93.00	293

Densité de la fraction 3 à 15° 0.8630

Indice de réfraction de cette fraction. . . . . 1.4942 à 20°

Centrophorus squamosus

Poids de l'huile traitée 112 grammes. Pression 14 millimètres

N°	Température de distillation	Produits recueillis	Température du bain d'huile
1	Jusqu'à 272	4.00	298
2	272-272	94.00	299

Le résidu resté dans le ballon est de 14 grammes, ce qui correspond à une quantité de produit distillé pour cent égale à 87.50, chiffre bien voisin de la teneur en matières insaponifiables 86.39.

La fraction 2 a été lavée, comme précédemment, à la soude, séchée et redistillée.

Poids du produit 90 grammes. Pression 10 millimètres

N°	Température de distillation	Produits recueillis	Température du bain d'huile
1	Jusqu'à 268	4.00	297
2	268-268	83.00	297

Densité de la fraction 2 à 15° 0.8628
Indice de réfraction de cette fraction. . . . . 1.4940 à 20°

Centroscymnus cœlolepis

Poids de l'huile traitée 100 grammes. Pression 12 millimètres

N°	Température de distillation	Produits recueillis	Température du bain d'huile
1	Jusqu'à 262	7.75	300
2	262-264	24.90	300
3	264-265	18.50	300

Si l'on totalise ces trois résultats, on constate que leur poids n'est pas très éloigné du poids de matières insaponifiables trouvé 53.02,

La déviation réfractométrique de ces trois fractions a été déterminée, avant la purification par la soude.

1	1.4912	à 21°
2	1.4912	à 21°
3	1.4900	à 21°

Ces trois fractions ont été réunies, lavées à la soude et redistillées.

Poids du produit 50 grammes. Pression 10 millimètres

N°	Température de distillation	Produits recueillis	Température du bain d'huile
1	Jusqu'à 266	3.10	298
2	266-268	10.20	298
3	268-268	35.00	298

Densité de la fraction 3 à 15° 0.8631
Indice de réfraction de cette fraction. . . . . 1.4941 à 20°

Ces résultats, obtenus en opérant directement sur l'huile et lavage à la soude, ce qui simplifie beaucoup les opérations, montrent que les quantités de produits distillés correspondent, à peu de chose près, aux dosages de matières insaponifiables précédemment déterminés.

On constate que les produits recueillis présentent des constantes physiques bien voisines de celles fournies par les produits extraits des matières insaponifiables. Le tableau suivant réunit tous ces résultats.

PROPRIÉTÉS DE L'HYDROCARBURE

	Déterminations	Procédé de Leys	Distil. de l'insaponif.	Distil. du prod. 1 de Leys	Distil. du prod. 2 ; sodium	Distil. du pr. ret. de l'huile
		1	2	3	4	5
Centrophorus calceus...	Temp. dist. (10mm)	—	269°-270°	—	269°-269°	268°-268°
	Densité (à 15°)	—	0.8626	—	0.8629	0.8630
	I. réfract. (à 20°)	—	1.4968	—	1.4957	1.4942
Centrophorus squamosus	Temp. dist. (10mm)	—	269°-270°	—	269°-269°	268°-268°
	Densité (à 15°)	—	0.8624	—	0.8630	0.8628
	I. réfract. (à 20°)	—	1.4960	—	1.2958	1.4940
Centroscymnus cœlolepis.	Temp. dist. (10mm)	—	270°-270°	268°-268°	269°-270°	268°-268°
	Densité (à 15°)	0.8934	0.8635	0.8630	0.8627	0.8631
	I. réfract. (à 20°)	1.4892	1.4952		1.4960	1.4941
	— (à 22°)	—	—	1.4920	—	—

Nous verrons plus loin que les constantes chimiques sont identiques.

Tous les produits ont la même odeur agréable ; leur couleur est jaune très pâle ; ils brûlent avec une flamme éclairante.

Ils sont insolubles dans l'eau ; solubles dans tous les solvants usuels : éther, benzine, sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, alcool à 95° chaud.

Pouvoir rotatoire. — Le pouvoir rotatoire déterminé, sous une épaisseur de 200 millimètres a été nul pour tous les produits examinés.

Indice d'iode. — Avant de procéder à l'analyse élémentaire des produits ainsi isolés, nous avons déterminé, par la méthode de Vijs, la quantité d'iode qu'ils étaient susceptibles de fixer, en laissant la réaction s'effectuer pendant au moins 2 heures, un temps plus long ne modifiant pas les résultats.

	Centrophorus calceus		Centrophorus squamosus		Centroscymnus cœlolepis	
	A	B	A	B	A	B
Produit retiré de l'insaponifiable.	373	375	374	375	376	376
Le même redistillé sur du sodium	375	374	374	376	374	374
Produit retiré directement de l'huile . . .	374	375	375	375	375	376
Produit provenant de la réduction du produit chloré (Leys)	—	—	—	—	372	372

Poids moléculaire. — Le poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique, en se servant de benzine comme dissolvant.

	Centrophorus calceus	Centrophorus squamosus	Centroscymnus cœlolepis
Poids de la substance	0.5364	0.5473	0.5232
Poids de la benzine	20.0000	20.0000	20.0000
Abaissement du point de congélation . . .	0°34	0°345	0°33
Poids moléculaire	394	396	396

Analyse élémentaire. — Les produits isolés ayant les mêmes caractères physiques, quel que soit le mode de préparation, nous nous sommes contenté de n'effectuer, pour chaque poisson, qu'une série d'analyse élémentaire, sur l'un quelconque des échantillons que nous possédions. On verra, d'ailleurs, que la combustion, malgré sa précision, n'est pas suffisante pour établir nettement la formule d'un corps, lorsque celui-ci possède un nombre d'atomes élevé. Les différences de poids des produits formés — acide carbonique ou eau — ne sont pas assez sensibles pour permettre d'affirmer le pourcentage exact des composants. Nous avons alors eu recours, pour établir les formules à l'analyse des dérivés chlorés et bromés qui donnent des quantités de sel d'argent plus facilement pondérables que les éléments qui les ont fournis.

	Centrophorus calceus		Centrophorus squamosus		Centroscymnus coelolepis	
	A	B	A	B	A	B
Prise d'essai	0.1950	0.2025	0.2500	0.2220	0.2636	0.1810
Poids de l'acide carbonique formé.	0.6270	0.6515	0.8030	0.7153	0.8486	0.5815
Poids de l'eau formée	0.2175	0.2222	0.2753	0.2437	0.2923	0.2005
D'où carbone calculé pour cent.	87.69	87.74	87.60	87.87	87.79	87.62
Hydrogène.	12.48	12.27	12.32	12.28	12.40	12.83

Si l'on cherche quels sont les hydrocarbures correspondant à ces quantités de carbone et d'hydrogène, et répondant aux poids moléculaires trouvés par cryoscopie, on obtient :

$C^{29}\,H^{48}$. Poids moléculaire = 396 (**5**) *Spinacène* de Chapman.
$C^{30}\,H^{50}$. Poids moléculaire = 410 (**15**) *Squalène* de Tsujimoto.

Ces corps contiennent :

	$C^{29}\,H^{48}$	$C^{30}\,H^{50}$
Carbone	87.88	87.80
Hydrogène	12.12	12.20
	100.00	100.00

Comme on peut le constater par ces chiffres, la différence d'un terme à l'autre est minime et la précision de l'analyse organique, malgré tout le soin que l'on peut apporter dans les dosages, est impuissante, dans le cas présent, à fixer, d'une façon absolue, la formule qu'il faut attribuer au corps analysé. D'autre part, il en est de même de la détermination du poids moléculaire ; aussi avons-nous préféré, ainsi que nous l'indiquions plus haut, nous adresser à l'analyse des composés chlorés et bromés, pour établir auquel de ces deux corps correspondaient les produits que nous avons obtenus.

En effet :

l'hexachlorhydrate	$C^{29}\,H^{48}\,6\,HCl$	contient	34.52	pour cent de Cl.
	$C^{30}\,H^{50}\,6\,HCl$	—	33.86	—
le dodécabromure	$C^{29}\,H^{48}\,Br^{12}$	—	70.79	pour cent de Br.
	$C^{30}\,H^{50}\,Br^{12}$	—	70.07	—

Ces quantités de chlore et de brome peuvent être très exactement dosées à l'état de sel d'argent.

On a déjà vu que les cristaux obtenus par l'action du mélange alcool amylique-acide chlorhydrique sur l'insaponifiable, contenaient 33.86 - 33.76 - 33.67 - 33.75 de chlore, chiffres plus voisins de 33.86, teneur théorique de $C^{30}H^{50}$ 6HCl que de 34.52 teneur de $C^{29}H^{48}$ 6HCl.

Action de l'acide chlorhydrique. — Si l'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux, pur et sec, dans une solution éthérée et refroidie de l'hydrocarbure, on constate que les bulles gazeuses sont totalement fixées par la solution qui prend une teinte rose ; puis des lamelles blanches se forment et ce n'est qu'à partir de ce moment que les bulles traversent totalement la solution, comme si la réaction était terminée.

L'acide chlorhydrique a été obtenu (**16**) en faisant couler goutte à goutte, par un entonnoir à robinet, de l'acide sulfurique concentré sur de l'acide chlorhydrique fumant placé dans un flacon à deux tubulures. L'acide chlorhydrique gazeux qui se dégage aussitôt, en même temps que se produit un faible dégagement de chaleur, est d'abord lavé dans un peu d'eau contenue dans un petit flacon laveur, puis séché par barbotage dans de l'acide sulfurique concentré et passage sur du chlorure de calcium poreux.

Le gaz est conduit au moyen d'un large tube de verre au fond d'un gros tube à essais contenant la solution éthérée d'hydrocarbure (5 grammes dans 25 centimètres cubes d'éther, préalablement lavé à l'eau et séché sur du chlorure de calcium ou du sulfate de sodium anhydre). Le tout plonge dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin.

Les cristaux une fois formés, on retire le tube abducteur de l'acide ; le tube à essais est bouché et abandonné, dans le mélange réfrigérant, pendant 2 ou 3 heures.

Par filtration à la trompe, les cristaux sont séparés, lavés avec de l'éther refroidi et séchés dans le vide sur de l'acide sulfurique.

Le rendement est de 2 gr. 70.

Ces cristaux sont constitués par de minces lamelles losangiques (Pl. III) peu solubles, à froid, dans l'alcool et l'éther ; solubles, à chaud, dans l'alcool, le tétrachlorure de carbone, l'acétone ; solubles, à froid, dans l'acide acétique cristallisable, le chloroforme.

Leur point de fusion, déterminé au bloc de Maquenne, est 110°.

Le chlore a été dosé, comme précédemment, par la méthode de Liebig : chauffage en présence de chaux pure et précipitation du chlore à l'état de chlorure d'argent.

Centrophorus calceus :

	Hydrocarbure distillé sur le sodium	Hydrocarbure prov. dist. de l'insaponifiable
Prise d'essai	0.2072	0.2100
Poids du chlorure d'argent. . .	0.2832	0.2875
Chlore pour cent.	33.79	33.83

Centrophorus squamosus :

	Hydrocarbure distillé sur le sodium	Hydrocarbure prov. dist. de l'insaponifiable
Prise d'essai	0.2010	0.2070
Poids du chlorure d'argent. . .	0.2750	0.2830
Chlore pour cent.	33.82	33.80

Centroscymnus cœlolepis :

Prise d'essai	0.2000	0.2130
Poids du chlorure d'argent. . .	0.2735	0.2915
Chlore pour cent.	33.81	33.83

L'hydrocarbure obtenu par la réduction du composé chloré provenant du procédé Leys, a été soumis à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux et le composé chloré analysé :

Prise d'essai.	0.2182
Poids du chlorure d'argent..	0.2970
Chlore pour cent	33.65

Tous ces résultats, comme ceux obtenus avec les cristaux par le procédé de Leys, confirment bien la formule : C^{30} H^{50} 6HCl.

Trichlorhydrate. — Lorsque l'on a séparé les cristaux d'hexachlorhydrate, la solution éthérée est neutralisée par de la soude puis lavée à l'eau, desséchée sur du chlorure de calcium et évaporée dans le vide. On obtient un résidu jaune clair renfermant des cristaux que l'on sépare par filtration. Ces cristaux sont identiques à ceux précédemment obtenus. Le résidu jaune clair que l'on sépare est de consistance pâteuse, durcissant avec le temps.

L'analyse montre qu'il contient :

Prise d'essai.	0.1700
Poids du chlorure d'argent.	0.1852
Chlore pour cent	26.93

Théoriquement C^{30} H^{50} 3HCl contient 20.5 pour cent de chlore ; la quantité plus élevée, trouvée au dosage, s'explique par la présence certaine d'une trace d'hexachlorhydrate qui n'a pu être enlevée par filtration.

Action du brome. — 5 grammes d'hydrocarbure sont dissous dans 50 centimètres cubes d'éther, lavé et sec, et placés dans un gros tube à essais plongeant dans un mélange de glace et de sel marin. On verse dans cette solution, goutte à goutte, et très lentement, en agitant tout le temps, du brome placé dans une ampoule. Le brome se dissout totalement dans la solution, puis lorsque la réaction est à peu près complète, le liquide devient jaune et un abondant précipité blanc se produit. Il faut ajouter un léger excès de brome et l'on abandonne le tout au repos, pendant quelques heures. La poudre blanche est séparée par filtration, lavée à l'éther sec et froid, puis séchée dans le vide sur de l'acide sulfurique.

Comme pour le chlorhydrate nous avons préparé le dérivé bromé en partant soit de l'hydrocarbure obtenu par distillation de l'insaponifiable, soit de l'hydrocarbure obtenu par purification du précédent par distillation sur du sodium.

Le dosage du brome a été effectué par la méthode de Liebig et précipitation du dérivé à l'état de bromure d'argent.

Centrophorus calceus :

	Hydrocarbure distillé sur le sodium	Hydrocarbure prov. dist. de l'insaponifiable
Prise d'essai	0.2000	
Poids du bromure d'argent. . .	0.3275	
Brome pour cent.	69.68	

Centrophorus squamosus :

Prise d'essai		0.2052
Poids du bromure d'argent. . .		0.3360
Brome pour cent.		69.68

Centroscymnus cœlolepis :

Prise d'essai	0.2120	0.2200
Poids du bromure d'argent. . .	0.3470	0.3604
Brome pour cent.	69.65	69.71

Ces quantités de brome trouvées correspondent à Br^{12}, en effet dans $C^{30}H^{50}Br^{12}$, on trouve théoriquement Br = 69.76, tandis que dans $C^{29}H^{48}Br^{12}$, Br = 70.07 chiffre qui n'a pas été atteint dans les dosages.

Ces résultats confirment donc bien les chiffres trouvés avec le chlorhydrate. L'hydrocarbure isolé dans les trois huiles examinées est bien : $C^{30}H^{50}$, hydrocarbure non saturé, signalé en novembre 1916, par M. Tsujimoto (**45**) donc deux ans après nos travaux arrêtés le 2 août 1914 par notre mobilisation.

Le point de fusion du produit n'a pu être déterminé, car, lorsqu'on le chauffe, on constate, qu'à partir de 155-158°, il brunit ; à 175° il est brun foncé et à 177° il est noir, signe évident de décomposition. A aucun moment on ne constate la fusion, mais une série de modifications dans la couleur, qui s'accentue jusqu'à la décomposition.

Le dodécabromure est très peu soluble dans l'alcool et l'éther qui, par évaporation, laissent déposer un produit amorphe.

La solution éthérée, dans laquelle le bromhydrate s'est formé, donne, au bout de quelque temps, et en petite quantité, des cristaux de dodécabromure.

Si l'on filtre et si l'on évapore l'éther dans le vide, on obtient un produit visqueux jaune clair qui contient encore de notables quantités de brome :

Prise d'essai.	0.2040
Poids du bromure d'argent.	0.3157
Brome pour cent	65.85

C'est probablement un mélange de dodécabromure et d'un composé moins bromé, que nous n'avons pu séparer.

Nitrosochlorure. — D'une part, six grammes d'hydrocarbure ont été dissous dans quinze centimètres cubes de nitrite d'amyle ; d'autre part dix-huit centimètres cubes d'acide chlorhydrique ont été mêlés à trente-six centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. Les deux mélanges ont été fortement refroidis au moyen de glace et de sel marin. Puis la solution amylique a été très lentement ajoutée au mélange acide tout en remuant énergiquement la masse avec un agitateur. On obtient ainsi une poudre blanche, dans un liquide vert clair ; si la température s'élevait au moment du mélange, on aurait un produit marron sans formation de dépôt.

On laisse en repos, toujours dans le mélange réfrigérant pendant une ou deux heures ; on ajoute alors de l'eau distillée ; le produit prend un aspect huileux, visqueux, mais par filtration à la trompe et lavages à l'eau, on obtient une poudre blanche, que l'on dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique.

Rendement : six grammes ont donné neuf grammes soixante-dix de produit.

Cette poudre ne tarde pas à changer de teinte et à devenir couleur terre de Sienne et une forte odeur amylique se dégage. Elle est donc peu stable et se décompose même très rapidement si on la chauffe, ou même si on essaye de la dissoudre à une douce température dans un solvant usuel. Seul le tétrachloroéthane paraît la dissoudre sans décomposition.

Le chlore a été dosé sur deux échantillons :

Prise d'essai.	0.2906	0.3112
Poids du chlorure d'argent	0.2188	0.2330
Chlore pour cent.	18.61	18.51

Le trinitrosochlorure $C^{30}\ H^{50}\ (AzOCl)^3$ contient théoriquement 17.55 pour cent de chlore.

Picrate. — Comme pour l'huile et les matières insaponifiables, nous avons traité l'hydrocarbure par une solution récente d'acide picrique dans la benzine ou l'éther. Nous avons obtenu des cristaux (Pl. III), colorés en jaune.

Le produit cristallisé est instable, car, lorsque nous avons voulu le purifier, même par un simple lavage à la benzine ou à l'éther, une décomposition s'est produite et nous n'avons obtenu qu'une solution d'acide picrique et d'hydrocarbure.

Siccativité. Fixation de l'oxygène. — Un poids connu (0 gr. 50 environ) d'hydrocarbure a été réparti, ainsi qu'il a été indiqué précédemment, sur un excès de plomb précipité. Chaque jour et à la même heure le poids du mélange a été déterminé. L'augmentation du poids, due à l'absorption de l'oxygène, a été rapportée à 100 grammes.

Jours	Centrophorus calceus	Centrophorus squamosus	Centroscymnus coelolepis
1	0.45	1.19	0.55
2	1.00	3.35	2.79
3	3.11	7.94	7.03
4	7.99	14.12	12.62
5	12.96	16.95	14.90
6	15.70	17.60	16.20
7	16.60	17.80	17.00
8	17.00	18.00	17.50
9	17.42	18.17	17.90
10	17.76	18.40	18.10
11	18.00	18.50	18.20
12	18.10	18.60	18.50
13	18.22	18.65	18.60
14	18.55	18.66	18.70
15	18.69	18.70	18.71
16	18.69	18.70	18.71
17	18.69	18.70	18.71
18	18.69	18.70	18.71
19	18.69	18.70	18.71
20	18.69	18.70	18.71
30	18.69	18.70	18.71

Le graphique placé à la fin de ce travail montre d'une façon plus frappante la rapide absorption de l'oxygène.

L'oxydation théorique de $C^{30}\ H^{50}$ est $C^{30}\ H^{50}\ O^{6}$ correspondant à une fixation de 23.41 pour cent d'oxygène ; nous n'avons obtenu que 18.70 probablement parce que nos hydrocarbures avaient subi, dans le flacon où il étaient en réserve, un commencement d'oxydation. Quoi qu'il en soit, ces essais montrent combien cette oxydation est rapide.

Un essai de dessication sur plaque de verre a été fait en additionnant l'hydrocarbure de un pour cent de résinate de manganèse. La plaque a été recouverte, en deux heures, d'un enduit sec, transparent, non adhérent au doigt.

Cette siccativité de l'hydrocarbure est très intéressante, car elle permet d'entrevoir une application future de ce produit dans la peinture ou l'industrie des vernis.

Rapport entre l'indice d'iode et la siccativité des huiles et de l'hydrocarbure. — Lewkowitsch (❦❦, p. 412) estime qu'il doit exister une certaine proportionnalité entre les quantités d'oxygène et d'iode qu'absorbent les huiles siccatives, du fait qu'à deux atomes d'iode absorbé doit correspondre un atome d'oxygène ; on pourrait alors multiplier l'indice d'iode par $\frac{16}{254} = 0.063$ pour obtenir approximativement la quantité d'oxygène susceptible d'être fixée par le corps gras. Voyons, avec les huiles que nous avons étudiées, si ce calcul est juste et s'il peut s'appliquer aux hydrocarbures isolés.

	Indice d'iode	Oxygène fixé	Oxygène calculé
Centrophorus calceus.	296	32.60	296 × 0.063 = 18.64
— — petits. . .	263	25.00	263 × 0.063 = 16.56
— *squamosus* . . .	320	27.40	320 × 0.063 = 20.16
— — grands .	316	25.60	316 × 0.063 = 19.90
Centroscymnus cœlolepis . . .	220	25.31	220 × 0.063 = 19.80
Hexanchus griseus	91	17.20	91 × 0.063 = 5.73
Harriotta raleyghiana	113	20.64	113 × 0.063 = 7.11

On voit par ces résultats, qu'il n'est pas possible de calculer, pour une huile de ce genre, l'absorption de l'oxygène d'après l'indice d'iode.

Mais si l'on applique le même calcul à l'hydrocarbure pur, on constate, au contraire une certaine exactitude. Ainsi multiplions les indices d'iode trouvés pour l'hydrocarbure extrait des trois huiles que nous avons traitées :

Centrophorus calceus. . . . . . 375 × 0.063 = 23.62
— *squamosus* . . . . . 374 × 0.063 = 23.56
Centroscymnus cœlolepis . . . . . 372 × 0.063 = 23.43

Or la quantité d'oxygène que $C^{30} H^{50}$ peut fixer est O^6, quantité qui rapportée à 100 est 23.41, chiffre bien voisin de ceux fournis par le calcul.

De même pour l'indice d'iode théorique de l'hydrocarbure d'après la formule $C^{30} H^{50} I^{12}$ on trouve : indice d'iode = 371 or 371 × 0.063 = 23. 37.

QUATRIÈME PARTIE

Réactions colorées des huiles

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE A 66°

Dix gouttes d'huile sont placées dans un verre de montre, posé sur une feuille de papier blanc; puis on fait tomber une goutte d'acide sulfurique, à 66° Baumé, au centre de l'huile. On observe la coloration, sans remuer le mélange, puis lorsque l'action du réactif paraît terminée, au moyen d'un agitateur très fin, fait avec la pointe fermée d'un tube fortement étiré, on agite lentement l'huile puis l'acide. On note, entre temps, s'il y a une élévation de température, en posant le verre de montre sur la main, puis la consistance prise par le mélange.

Modifications observées après addition de l'acide

Huiles	Avant agitation	Après agitation	Élévation de température	Consistance
Globicephalus melas . . .	Grumeaux marron	Violet très fugace, devenant marron, l'acide se mélange mal.	Nulle	Liquide
Pseudorca crassidens. . .	Jaune marron granuleux	Marron	Nulle	Pâte
Thalassochelys caretta . .	Jaune-marron	Marron foncé	Nulle	Pâte
Centrophorus calceus petits.	Zones concentriques marron verdâtre	Si l'on touche l'acide, il projette vers la périphérie de la goutte d'huile des particules marron clair, puis si l'on mélange le tout: coloration terre de Sienne brûlée, puis marron foncé.	Très forte on ne peut garder le verre sur la main. Dégagement de SO^2.	Pâte très épaisse
Centrophorus squamosus. .	Marron très clair	Comme ci-dessus Acajou	Idem	Idem
— — . .	Jaune foncé, rougeâtre	Comme ci-dessus Acajou rougeâtre	Idem	Idem

Huiles	Avant agitation	Après agitation	Élévation de température	Consistance
Centroscymnus cœlolepis. .	Acajou	Réaction moins vive que ci-dessus, zones concentriques marron clair, puis grumeaux qui adhèrent au verre, liquide surnageant gris sale.	Température moins élevée	Pâte
Hexanchus griseus . . .	Le centre de l'acide est rouge-sang, des vagues mauves gagnent la périphérie de la goutte en formant des zones colorées tandis que l'huile reste incolore.	Si l'on agite l'huile, sans toucher l'acide, celle-ci se colore en violet superbe, qui tourne au rouge dès que l'acide est mélangé. La masse fonce, passe au marron-rouge enfin pelure d'oignon et formation de petits grumeaux.	Nulle	Liquide épais
Harriotta raleyghiana . .	Marron foncé	Noirâtre	Légère élévation	Pâte

ISATINE SULFURIQUE

Le réactif est constitué par une solution d'isatine, 0 gr. 1 dans 100 grammes d'acide sulfurique à 66° Baumé.

La réaction a été faite en mêlant : { Huile 1 goutte. / Réactif 1 goutte.

Les colorations ont été les mêmes qu'avec l'acide sulfurique seul. Cependant l'huile de *Harriotta raleyghiana* nous a donné, sans remuer le mélange, un anneau spécial : la goutte d'acide étant ajoutée au milieu de l'huile, un anneau s'est formé, marron foncé, au début, puis des pointes en sont parties comme des épines d'une branche de rosier. La couronne a été très régulière et d'un effet superbe.

RÉACTIF A L'ACIDE VANADIQUE

On fait une solution de vanadate d'ammonium cristallisé, 1 partie dans 100 parties d'acide sulfurique de densité 1.84.

Faire tomber sur : { Huile 1 goutte. / Réactif 1 goutte.

Modifications observées

Huiles	Avant agitation	Après agitation
Globicephalus melas	Brun très clair, stries concentriques	Gris brun, mauve très fugace
Pseudorca crassidens.	Brun	Brun clair, reflets roses
Thalassochelys caretta	Marron	Marron foncé
Centrophorus calceus.	Acide marron	Dès qu'on touche l'acide, projections marron.
Centrophorus squamosus. . . .	Anneau jaune foncé	Marron, reflet rose
Centroscymnus cœlolepis . . .	Anneau marron clair, sur l'huile halo grisâtre.	Marron noir
Hexanchus griseus	Violet intense, acide brun	Violet foncé devenant marron
Harriotta raleyghiana	Brun clair, noyau foncé, anneau brun sur l'huile, celle-ci restant jaune.	Brun foncé

RÉACTION DE KREMEL. (CODEX FRANÇAIS)

On mélange dans un verre de montre, placé sur une feuille de papier blanc :

Huile . . . . . xv gouttes
Acide azotique fumant . . . . . 1 goutte

Modifications observées

Huiles	Avant agitation	Après agitation
Globicephalus melas	Aucun changement	Au bout de deux heures, reflet rose
Pseudorca crassidens.	Aucun changement	Au bout de deux heures, reflet gris
Thalassochelys caretta	Bords de la goutte marron	Coloration brune
Centrophorus calceus.	Acide rose	L'acide est rose puis l'huile brunit et devient, deux heures après, gris violet.
Centrophorus calceus petits. . .	Aucun changement	Deux heures après, coloration brune.
Centrophorus squamosus. . . .	Rose chair	Rose passant au brun, puis au jaune, au bout de deux heures.
Centroscymnus cœlolepis . . .	Aucun changement	Rose très faible, passant au brun, deux heures après.
Hexanchus griseus	Aucun changement	Stries brunes, passant au brun noir, deux heures après.
Harriotta raleyghiana	Aucun changement	L'huile s'épaissit, devient marron, puis bistre.

RÉACTION AU SULFURE DE CARBONE-ACIDE SULFURIQUE. (CODEX FRANÇAIS)

On dissout une goutte d'huile dans vingt gouttes de sulfure de carbone; on ajoute une goutte d'acide sulfurique concentré et l'on agite.

Globicephalus melas	Mauve très fugace; le mélange se décolore; formation de grumeaux marron.
Pseudorca crassidens	Marron très clair.
Thalassochelys caretta	Marron.
Centrophorus calceus	Marron.
— *squamosus*	Violet fugace, puis marron.
— — grands	Gris sale, puis jaune marron.
Centroscymnus cœlolepis	Violet très fugace, puis marron très clair.
Hexanchus griseus	Violet intense, superbe, qui vire ensuite au gris.
Harriotta raleyghiana	Marron foncé.

Ces colorations sont instantanées et généralement très fugaces; seule l'huile d'*Hexanchus griseus* a fourni une très belle coloration analogue à celle donnée par l'huile de foie de morue.

RÉACTION DE LIEBERMANN ET VOGT (**23**).

Verser dans un tube à essai, vingt gouttes de chloroforme, quarante gouttes d'anhydride acétique, trois gouttes d'acide sulfurique à 66°, puis trois gouttes de l'huile à essayer, agiter.

Globicephalus melas	Violet très fugace, puis gris sale comme enfumé et enfin vert clair superbe persistant.
Pseudorca crassidens	Rose très pâle, puis vert olive.
Thalassochelys caretta	Rouge vineux foncé, puis marron.
Centrophorus calceus	Rose, puis pelure d'oignon, enfin vert olive.
— *squamosus*	Violet fugace qui passe au bleu, puis au vert et vert jaunâtre.
— — grands	Incolore au début, puis vert clair, vert jaune, jaune et enfin vert clair superbe, persistant.
Centroscymnus cœlolepis	Mauve très fugace, puis vert clair, jaune vert foncé, superbe, persistant.
Hexanchus griseus	Mauve, jaune puis vert foncé, superbe, persistant.
Harriotta raleyghiana	Marron rougeâtre.

RÉACTION AU CHLOROFORME-ACIDE SULFURIQUE. (PHARMACOPÉE AMÉRICAINE)

Traiter une goutte d'huile par vingt gouttes de chloroforme, puis ajouter une goutte d'acide sulfurique concentré. Agiter.

Globicephalus melas	Bleu violet, puis brun à reflets rouges.
Pseudorca crassidens	Brun.
Thalassochelys caretta	Caramel brûlé.

Centrophorus calceus	Brun.
— *squamosus*	Brun.
— — grands	Rougeâtre.
Centroscymnus cœlolepis	Acajou.
Hexanchus griseus	Bleu puis violet qui vire au rouge.
Harriotta raleyghiana	Brun foncé.

RÉACTION DE CIUPERCESCO (6).

Faire un mélange de 9 centimètres cubes d'eau et 15 centimètres cubes d'acide sulfurique pur à 66°; prendre :

Mélange	8	centimètres	cubes
Huile	4	—	—
Acide azotique concentré	3	—	—

Observer d'abord la ligne de contact, puis agiter le mélange.

Huiles	Avant agitation	Après agitation
Globicephalus melas	Aucun changement	Huile : abricot. Acide : brun clair.
Pseudorca crassidens	Aucun changement	Huile : rose violet. Acide : brun clair.
Centrophorus calceus	Zone marron	Huile : acajou. Acide : légèrement rose.
Centrophorus squamosus	Zone marron	Huile : acajou. Acide : légèrement rose.
— — grands	Zone marron	Huile : jaune foncé. Acide : incolore.
Centroscymnus cœlolepis	Aucun changement	Huile : rouge cerise. Acide : incolore.
Hexanchus griseus	Aucun changement	Huile : acajou. Acide : incolore.
Harriotta raleyghiana	Zone marron	Huile et acide marron ; formation d'une masse épaisse avec élévation de température.

La réaction a été effectuée sur quelques huiles provenant des collections du Musée Océanographique de Monaco.

Somniosus microcephalus	Zone marron	Huile : marron. Acide : rose.
Phoca groenlandica	Zone marron	Huile : marron rouge. Acide : acajou.
Clupea harengus	Zone marron	Huile et acide ne se séparant pas ; le mélange est marron.
Balæna mysticetus	Zone marron	Huile : rouge violet. Acide : acajou.
Couronne	Aucun changement	Huile : marron. Acide : rose.

Nous avons alors ajouté de l'acide azotique fumant, goutte à goutte de façon à obtenir une couche d'acide de 1 à 2 millimètres qui se place entre l'acide sulfurique et l'huile. Puis dans chaque tube, deux ou trois petits cristaux de nitrite de sodium ont été projetés. Il s'est produit un abondant dégagement de vapeurs nitreuses ; nous avons noté les changements observés dans l'huile et dans le mélange d'acides.

	Huile	Acide
Globicephalus melas	Coloration verte superbe	Très léger reflet rose
Pseudorca crassidens.	Zone de contact vert émeraude	Idem
Centrophorus calceus.	Se décolore	Idem
Centrophorus squamosus.	Idem	Idem
— — grands . . .	Idem	Idem
Centroscymnus cœlolepis	Se décolore très faiblement	Incolore
Hexanchus griseus	Acajou	Incolore
Harriotta raleyghiana	Mousse très abondante sans décoloration	Marron

Avec les huiles des collections du Musée nous avons obtenu une mousse très abondante, sans décoloration de l'huile et l'acide restant coloré en marron.

CINQUIÈME PARTIE

RÉSUMÉ

Les huiles analysées dans ce travail sont au nombre de quatorze, fournies par huit animaux marins différents, capturés au cours des croisières de 1897 à 1913. Nos recherches bibliographiques nous ont montré que leur composition n'avait pas encore été étudiée.

Nous avons comparé leurs résultats d'une part à ceux que nous avions obtenus en étudiant les huiles des collections du Musée Océanographique de Monaco et d'autre part aux analyses publiées par des chimistes étrangers.

Un certain nombre de données analytiques très importantes, que nous rapportons en détail dans ce fascicule, ont été publiées dans des notes préliminaires parues en 1913-1914. Depuis, des chimistes ayant analysé des huiles analogues à celles que nous étudions, ont confirmé certains de nos résultats, puis ont isolé des hydrocarbures, dont un notamment, que nous avions nous-même trouvé à la veille de la guerre, mais que nous n'avions pu étudier suffisamment par suite de notre mobilisation, pour en annoncer la découverte.

Les résultats nouveaux consignés dans ce travail sont assez nombreux et difficiles à résumer brièvement. Cependant nous tenons à signaler quelques points importants et inédits que nous avons observés :

Les huiles de cétacés nous ont révélé des déviations oléoréfractométriques lévogyres extrêmement élevées, des déviations polarimétriques dextrogyres, une solubilité en toute proportion dans l'alcool absolu, des indices d'iode et des indices thermiques très faibles, des teneurs en acides gras, notamment volatils, très élevées.

Les huiles de squales, au contraire, ont donné des déviations oléoréfractométriques dextrogyres extrêmement élevées, des déviations polarimétriques lévogyres, des indices d'iode, des indices thermiques, des teneurs en matières insaponifiables énormes, des indices d'acides gras très faibles. Un hydrocarbure nouveau, identique au squalène, signalé en 1916, par M. Tsujimoto, en a été isolé.

Des essais d'hydrogénation effectués parallèlement avec des huiles provenant des collections du Musée Océanographique, nous ont permis de faire des constatations importantes qui présentent, au point de vue industriel, un intérêt tout particulier.

La cholestérine existe dans ces huiles surtout à l'état libre.

L'iode a été trouvé en plus grande quantité dans l'huile de deux squales que dans l'huile d'un cétacé.

Nous avons réuni dans un tableau général les résultats obtenus avec ces huiles et nous l'avons fait suivre d'un tableau réunissant toutes les indications relatives aux lieux de pêche et aux procédés de récolte.

HUILES	Poids spécifique	OLÉORÉFRACTOMÈTRE		Réfractomètre	Polarimètre	Solubilité	TEMPÉRATURE CRITIQUE DE DISSOLUTION		Échauf. sulfur. Tortelli	ACIDES GRAS		Acidité	Indice d'iode Vijs
		Examen direct	Examen après lavage			Alcool absolu froid	Alcool absolu	Alcool à 90°		Point de fusion	Point de solidification		
Globicephalus melas	0.9215	— 85	— 79	1.4505	+ 0.05	S. T. P.	S.T.P.	68.75	27.5	21.0	18.1	0.630	14.
— —	0.9202	— 85	— 80	1.4504	+ 0.13	S. T. P.	S.T.P.	70.00	28.0	21.0	18.2	0.078	13.
— —	0.9336	— 80	— 80	1.4512	+ 0.10	S. T. P.	S.T.P.	50.00	44.0	25.0	21.0	5.731	11.
Pseudorca crassidens.....	0.9234	— 79	— 74	1.4524	+ 0.018	S. T. P.	S.T.P.	66.50	30.0	21.2	16.0	0.289	24.
Thalassochelys caretta.....	0.9236	+ 24.2	+ 23.5	1.4654	— 0.06	3.14	74.0	153.0	94.75	31.0	27.2	0.184	143
Centrophorus calceus.....	0.8814	+ 67.7	+ 66.1	1.4855	— 2.70	3.48	77.0	154.0	137.0	30.0	27.1	0.105	296
— — petits.....	0.8714	+ 88.5	+ 81.0	1.4885	— 1.58	3.51	72.5	152.0	162.5	33.0	29.2	0.026	263
Centrophorus squamosus	0.8690	+ 97	+ 95.5	1.4921	— 1.18	3.21	72.0	152.5	173.75	30.5	26.8	0.057	320
— —	0.8683	+ 98	+ 96.2	1.4930	— 1.10	3.27	74.0	153.0	172.0	31.0	27.0	0.289	318
— — grands..	0.8753	+ 83	+ 78	1.4888	— 1.66	3.42	74.5	155.0	155.0	31.0	26.5	0.026	316
Centroscymnus cœlolepis.....	0.8866	+ 55	+ 52.2	1.4840	— 3.50	3.37	80.0	156.0	115.0	26.0	23.3	0.131	220
— —	0.8854	+ 53	+ 52	1.4830	— 3.58	3.93	80.0	156.5	117.5	28.0	23.3	0.026	219
Hexanchus griseus.....	0.9095	+ 3.2	+ 3.2	1.4710	— 5.13	3.07	84.5	159.5	53.0	31.0	26.3	0.341	91
Harriotta raleyghiana.....	0.9094	+ 18	+ 18	1.4738	— 6.83	3.12	83.5	158.0	—	—	—	0.187	113

Rapport Vijs-Tortelli	Insaponifiable	Indice de saponification Kœttstorfer	Indice de Hehner	Acides solubles	Acides volatils				Dérivés bromés	Essai de l'élaïdine	Siccativité	Cholestérine			Teneur en iode
					Leffmann-Beam		Reichert					totale	libre	combinée	
					solubles	insolubles	solubles	insolubles							
0.51	1.31	254	64.93	16.75	152.39	3.8	167.62	4.18	0	Léger trouble	—	0.0803	0.0756	0.0047	0.00012
0.47	1.34	256	64.56	17.36	152.94	3.5	168.23	3.74	0	—	—	—	—	—	—
0.28	1.74	262	61.11	17.98	156.95	3.9	172.68	4.29	0	—	—	—	—	—	—
0.80	1.49	258	62.23	18.41	158.44	4.2	174.28	4.62	0	Trouble	—	0.0659	0.0636	0.0023	—
1.51	1.32	196	91.86	2.02	4.35	1.1	4.78	1.21	—	Pâte	—	—	—	—	—
2.16	60.61	71	38.90	0.63	2.30	0.9	2.53	0.88	54.10	—	32.60	—	—	—	—
1.61	76.64	43	21.44	0.55	2.40	0.9	2.64	0.99	54.21	—	25.00	—	—	—	—
1.84	84.26	31	13.87	0.44	2.50	1.0	2.75	1.10	50.07	—	27.40	0.0511	0.0496	0.0015	—
1.84	86.39	29	13.26	0.43	3.20	1.0	3.52	1.10	49.91	—	—	—	—	—	—
2.03	71.87	55	28.09	0.46	2.10	0.7	2.20	0.77	49.07	—	25.60	—	—	—	—
1.91	53.53	75	46.03	0.35	8.35	1.8	9.24	2.09	27.55	—	25.31	0.0659	0.0450	0.0209	0.00043
1.86	53.02	77	46.58	0.29	9.80	1.9	10.78	2.09	27.62	—	—	—	—	—	—
1.72	1.77	141	93.07	0.77	4.80	1.4	5.30	1.54	14.65	—	17.20	0.1167	0.0950	0.0217	0.00055
—	—	112	—	—	—	—	—	—	5.21	—	20.64	—	—	—	—

N° d'ordre	NOMS DES ESPÈCES	Groupe	Partie du corps	N° de Station	DATE	LOCALITÉ		Profondeur en mètres	Procédé de récolte
						Latitude	Longitude		
1	*Globicephalus melas*.....	Cétacé	Tête	3050	12. IX. 1910	36° 34' N.	3° 07' W.	Surface	Harpon
2	— —	—	—	3050	12. IX. 1910	36° 34' N.	3° 07' W.	Surface	Harpon
3	— —	—	—	771	13. VI. 1897	38° 02' N.	0° 39' 15" E.	Surface	Harpon
4	*Pseudorca crassidens*.....	—	—	3142	25. VIII. 1911	Près São Miguel (Açores)		Surface	Harpon
5	*Thalassochelys caretta*.....	Tortue	Diverses	3226	12. VIII. 1912	36° 41' N.	25° 29' W.	Surface	Haveneau
6	*Centrophorus calceus*.....	Squale	Foie	3047	9. IX. 1910	36° 10' 0" N.	8° 06' W.	1401	Palancre
7	— — petits.....	—	—	3321	3. IX. 1912	47° 40' 10" N.	7° 37' W.	920	Palancre
8	— *squamosus*.....	—	—	3022	31. VIII. 1910	38° 46' 0" N.	10° 10' W.	1628	Palancre
9	— —	—	—	3022	31. VIII. 1910	38° 46' 0" N.	10° 10' W.	1628	Palancre
10	— — grands..	—	—	3321	3. IX. 1912	47° 40' 10" N.	7° 37' W.	920	Palancre
11	*Centroscymnus cœlolepis*.....	—	—	3011	24. VIII. 1910	42° 26' 30" N.	9° 29' W.	1680	Palancre
12	— —	—	—	3011	24. VIII. 1910	42° 26' 30" N.	9° 29' W.	1680	Palancre
13	*Hexanchus griseus*.....	—	—		2. I. 1912	Environs de Nice		?	
14	*Harriotta raleyghiana*.....	—	—	3473	6. IX. 1913	42° 36' 30" N.	63° 36' 30" W.	1332	Chalut

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. Allen, *Commercial organic analysis*, vol. II, part. I, 1899, p. 200-201 et 206.

2. Bull (H.) et Johannessen (J. C. F.), *Utilisation des produits d'addition bromés à l'essai des huiles de foie de morue*, Tidsskrift for Kemi, Farmaci og Terapi, 1908, n° 18, p. 273 ; d'après Apotheker Zeitung, 1908, p. 770; d'après Journal de Pharmacie et de Chimie, VI^e^ série, t. 29, 1909, p. 64.

3. Buttensberg et Stüber, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs-und Genussmittel, 1906, XI, 341.

4. Chapman (Ch.), *Spinacene : a new hydrocarbon from certain fish liver oils*, Journal of the Chemical Society, vol. CXI, 1917, p. 56.

5. Chapman (Ch.), *Spinacene and some of its derivates*, Journal of the Chemical Society, vol. CXIII, 1918, p. 459.

6. Ciupercesco, *Un réactif de l'huile de sésame et de l'huile de foie de morue*, Bulletin de l'Association pharmaceutique de Roumanie, 1903, n° 1 ; d'après Annales de Chimie analytique, 1903, p. 231.

7. Crismer, Bulletin de l'Association belge des Chimistes, 1895, IX, 71, 143; 1896, IX, 359; X, 312.

8. Debrun, *Sur un dispositif nouveau de la trompe à mercure*, Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux. Séance du 27 avril 1899.

9. Fendler et Stüber, *Recherche et dosage de petites quantités d'iode dans les huiles*, Zeitschrift für physiologische Chemie, LXXXIX, p. 123, 1914; d'après Abstracts, CVI (II) p. 286, 1914; d'après Journal de Pharmacie et de Chimie, VII^e^ série, t. 10, 1914, p. 29.

10. Fréjacque, *L'hydrogénation des huiles*, Chimie et Industrie, vol. 4, n° 4, octobre 1920, p. 443.

11. Fritzsche, *Recherche du phytostérol dans les graisses animales*, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs-und Genussmittel XXVI, p. 644, 1913; d'après Journal of the Society of Chemical Industry XXXIII, p. 90, 1914; d'après Journal de Pharmacie et de Chimie, VII^e^ série, t. 10, 1914, p. 171.

12. Greiff, Chemische Revue über die Fett-und Harz-Industrie, 1903, 223.

13. Halphen, *Huiles et graisses végétales comestibles*, 1912.

14. Halphen, Revue de Physique et de Chimie, 1899, p. 295.

15. Hehner et Mitchell, The Analyst, 1898, 313.

16. Hoffman (P. W.), Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1, 272, (1868); d'après Weyl (Th.) et Cornubert : *Les Méthodes de la chimie organique*, t. III, p. 971. 1919.

17. Hübl, Dinglers polytechnisches Journal, 281, 1884.

18. Jean (F.), *Chimie analytique des matières grasses*, 1892.

19. Lebrasseur et Grassot, Revue générale de chimie pure et appliquée, t. II, n° 4, 20 février 1900.

20. Lexow, Chemische Umschau, t. 28, n° 17, p. 213, 1921.

21. Leys, *Cires d'abeilles et de Carnauba. Méthode d'analyse, dosage des hydrocarbures étrangers*, Journal de Pharmacie et de Chimie, VII^e^ série, t. 5, n° 12, 16 juin 1912, p. 577.

22. Lewkowitsch, *Technologie et analyse chimiques des huiles, graisses et cires*, traduit de la troisième édition anglaise par Emile Bontoux, 1906-1910.

23. Liebermann et Vogt, *Zur Identifizierung der Lebertrane mittels Farbenreaktionen*, Pharmazeutische Zentralhalle für Deutschland, 1907, p. 53; d'après Journal de Pharmacie et de Chimie, VI^e^ série, t. 25, 1907, p. 441.

24. Livache, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 102, 1167.

25. Liverseege, The Analyst, 1904, 211.

26. Mann, Journal of the Society of Chemical Industry, 1903, 1357.

27. Marcelet (H.), *Analyses des huiles préparées à bord des yachts de S. A. S. le Prince de Monaco, lors de ses croisières scientifiques,* Première note préliminaire, Bulletin de l'Institut Océanographique, n° 271, 6 août 1913.

28. Marcelet (H.), *Analyses des huiles préparées à bord des yachts de S. A. S. le Prince de Monaco, lors de ses croisières scientifiques*, Deuxième note préliminaire, Bulletin de l'Institut Océanographique, n° 290, 30 avril 1914.

29. Marcelet (H.), *Analyses des huiles préparées à bord des yachts de S. A. S. le Prince de Monaco, lors de ses croisières scientifiques*, Troisième note préliminaire, Bulletin de l'Institut Oéanographique, n° 368, 20 mai 1920.

30. Marcelet (H.), *Hydrogénation de quelques huiles préparées à bord des yachts de S. A. S. le Prince de Monaco, lors de ses croisières scientifiques*, Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. 173, 1914, p. 104; et Bulletin de l'Institut Océanographique, n° 399, 5 septembre 1921.

31. Marcelet (H.), *Quelques analyses d'huiles du département des Alpes-Maritimes*, p. 17, 1911.

32. Marcille (R.), *Notes analytiques sur les essais d'huiles*, Annales des Falsifications, n° 24, 1910, p. 421.

33. Marcusson et Schilling, *A distinguishing test for animal and vegetable oils*, the Pharmaceutical Journal and Pharmacist, 4, XXXVII, p. 772, 1913, et *Méthode pour distinguer les huiles animales et les huiles végétales*, Journal de Pharmacie et de Chimie, VII^e^ série, t. 9, 1914, p. 302.

34. Mastbaum, Chemiker Zeitung, 1915, t. 39, p. 889.

35. Maumené, Archives de l'Académie Impériale de Reims, 15 octobre 1852.

36. Moore, Journal of the Society of Chemical Industry, 1890, 331.

37. Mougnaud, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris, 1902.

38. Muttelet (C. F.), *Recherche des matières grasses végétales dans les matières grasses animales,* Annales des Falsifications, n° 155, 1921, p. 327.

39. Procter et Holmes, Journal of the Society of Chemical Industry, 1905, 1287.

40. Sabatier, *La catalyse en Chimie organique*, Deuxième édition 1920.

41. Sage, *Analyse d'une graisse de Tortue*, Journal de Pharmacie et de Chimie, vi^e^ série, t. 27, 1908, p. 305 ; d'après Chemische Revue über die Fett-und Harz-Industrie, 1907, p. 311 ; d'après Chemist and Druggist, 1906, 691.

42. Settini, *Traité de Chimie analytique* de Villavecchia, édition française 1919, t. I, p. 477.

43. Thomson et Ballantyne, Journal of the Society of Chemical Industry, 1891, 30 ; cf. aussi Sherman et Falk, Journal of the American Chemical Society, 1903, 711 ; et Lewkowitsch, *Technologie et analyse chimiques des huiles, graisses et cires*, t. I, p. 232.

44. Tortelli (M.), *Thermoléomètre, appareil pour la recherche des fraudes de l'huile d'olive ainsi que des autres huiles,* Moniteur Scientifique de Quesneville, 1904, p. 825 ; et Annales des Falsifications, 1909, p. 133, 176, 280.

45. Tsujimoto (M.), *A highly unsaturated hydrocarbon in Shark liver oil*, The Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 8, n° 10, 1916, p. 889.

46. Tsujimoto (M.), *Squalene : a highly unsaturated hydrocarbon in shark liver oil*, The Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 12, n° 1, 1920, p. 63.

47. Tsujimoto (M.), *Ishinagi-und Abura-Bodzu-Leberöle,* Chemische Umschau, t. 29, n° 51, 31 xii 1922, p. 385.

48. Tsujimoto (M.) et Yoshiyuki Toyama, *Ueber die unverseifbaren Bestandteile (höheren Alkohole) der Haifish-und Rochenleberöle, I,* Chemische Umschau, t. 29, n° 6, 7 ii 1922, p. 43.

49. Villiers, Colin, Fayolle, *Aliments lactés et aliments gras, 1911.*

50. Walker et Warburton, The Analyst, 1902, 237.

51. Windaus (A.), *Ueber die quantitative Bestimmung des Cholesterins und des Cholesterinester in einigen normalen und pathologischen Nieren,* Zeitschrift für physiologische Chemie, lxv, p. 110, 1910 ; d'après Journal de Pharmacie et de Chimie, vii^e^ série, t. 2, 1910, p. 273.

52. Würtz, *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, 2^e^ supplément, p. 195.

53. Yoshiyuki Toyama, *Ueber die unverseifbaren Bestandteile (höheren Alkohole) der Haifisch-und Rochenleberöle, II,* Chemische Umschau, t. 29, n° 30, 26 vii 1922, p. 237.

54. Zdarek, Zeitschrift für physiologische Chemie, 1903, 460.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

PREMIÈRE PARTIE

Propriétés physiques des huiles 5
Poids spécifique 5
Indice de réfraction 6
a) Oléoréfractomètre 6
b) Réfractomètre 8
Pouvoir rotatoire 10
Solubilité dans l'alcool absolu à froid 11
Température critique de dissolution 11
a) Alcool absolu 12
b) Alcool à 90°. Indice de Crismer 12
Échauffement sulfurique. Indice thermique 13
Point de fusion des acides gras 16
— de solidification des acides gras 18

DEUXIÈME PARTIE

Propriétés chimiques des huiles 21
Acidité 21
Indice d'iode 23
Rapport entre l'indice d'iode et l'ind. thermique. 28
Insaponifiable 28
Indice de saponification 32
— de Hehner 34
Acides solubles 35
— volatils solubles 36
— — insolubles 39
Action du brome 40
Essai de l'élaïdine 43
Hydrogénation 43
Siccativité 49
Cholestérine totale 56
— libre 59
— éthérifiée ou combinée 61
Action de l'acide picrique 61
Dosage de l'iode 63

TROISIÈME PARTIE

Étude de l'insaponifiable 65
Densité 65

Pages

Siccativité 65
Action de l'acide picrique 68
Séparation d'un hydrocarbure 68
a) méthode de Leys 68
b) distillation fractionnée de l'insaponifiable sous pression réduite 72
Distillation fractionnée des huiles sous pression réduite 77
Propriétés de l'hydrocarbure 79
Densité 79
Indice de réfraction 79
Pouvoir rotatoire 79
Indice d'iode 79
Poids moléculaire 79
Analyse élémentaire 80
Action de l'acide chlorhydrique 81
Hexachlorhydrate 81
Trichlorhydrate 82
Action du brome 82
Nitrosochlorure 84
Picrate 84
Siccativité 84
Rapport entre l'indice d'iode et la siccativité ... 85

QUATRIÈME PARTIE

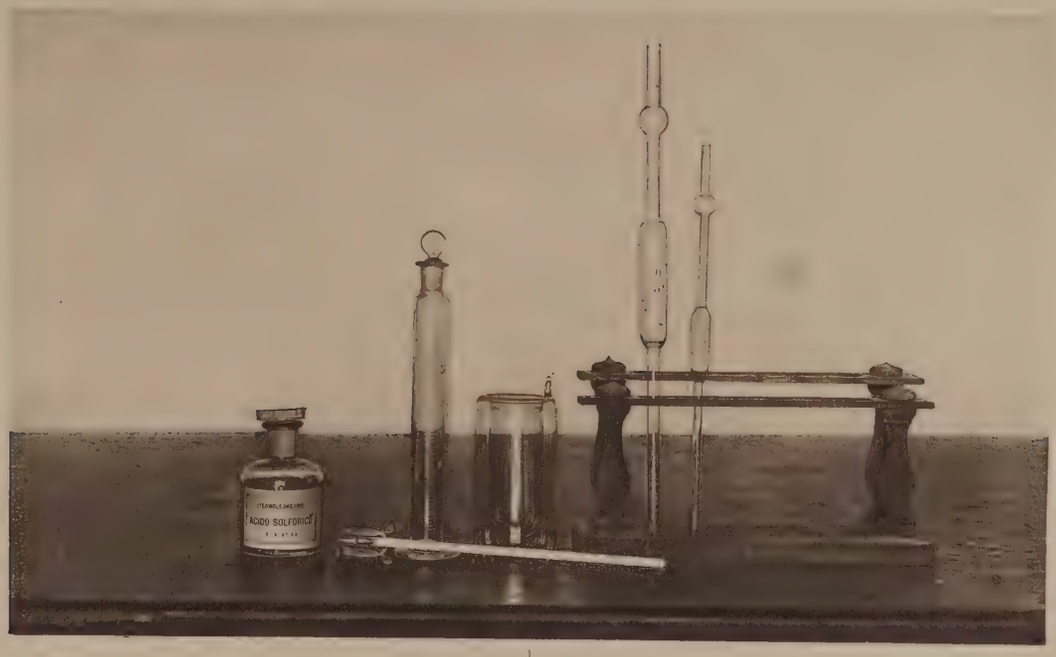
Réactions colorées des huiles 87
Action de l'acide sulfurique 87
Action de l'isatine sulfurique 88
Action de l'acide vanadique 88
Réaction de Kremel 89
Action du sulfure de carbone-acide sulfurique. 90
Réaction de Liebermann et Vogt 90
Action du chloroforme-acide sulfurique 90
Réaction de Ciupercesco 91

CINQUIÈME PARTIE

Résumé 93
Tableau général 94
Index bibliographique 97
Table des matières 101

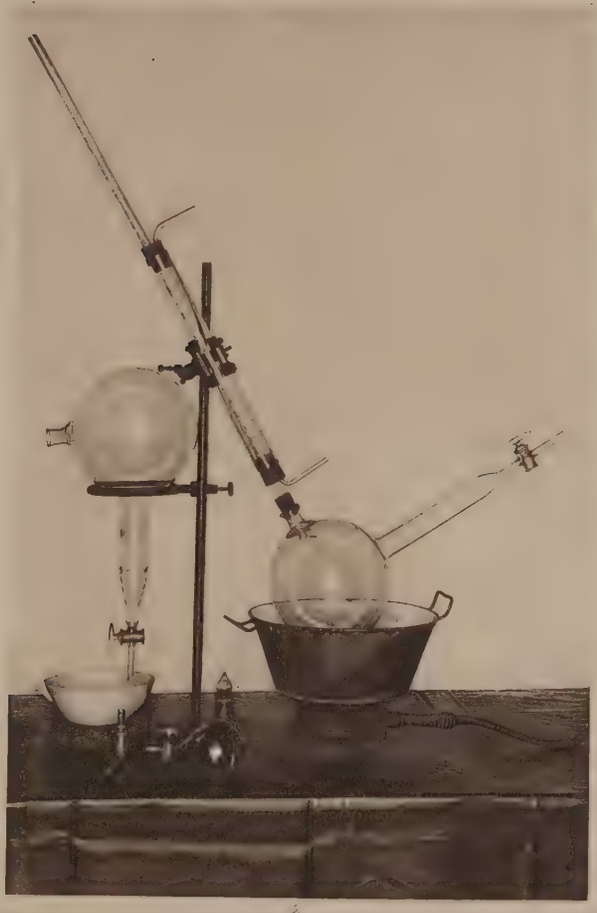
LÉGENDE DE LA PLANCHE I

			Pages
Fig.	1.	Thermoléomètre de Tortelli.....	14
—	2.	Appareils utilisés pour la séparation de l'insaponifiable.....	30
		Cristaux obtenus par l'action de l'acide picrique sur les huiles :	
—	3.	Centrophorus squamosus, solution benzénique.....	62
—	4.	Centrophorus squamosus grands, solution éthérée.....	62
—	5.	Centroscymnus cœlolepis, solution benzénique.....	62
—	6.	Centroscymnus cœlolepis, solution éthérée.....	62



1

3



2

4

5

ÉTUDE DES HUILES D'ANIMAUX MARINS

LÉGENDE DE LA PLANCHE II

		Pages
Fig. 1.	Appareil pour l'hydrogénation des huiles.....	45
— 2.	Appareil pour la distillation fractionnée sous pression réduite.	73

LÉGENDE DE LA PLANCHE III

Pages

Cristaux obtenus par l'action de l'acide picrique sur l'insaponifiable :

Fig. 1. — Centrophorus calceus, solution benzénique..... 68

— 2. — Centrophorus squamosus, solution benzénique..... 68

— 3. — Centroscymnus cœlolepis, solution benzénique..... 68

— 4. — Centrophorus calceus, solution éthérée..... 68

— 5. — Centrophorus squamosus, solution éthérée..... 68

— 6. — Centroscymnus cœlolepis, solution éthérée..... 68

Cristaux obtenus par l'action de l'acide picrique sur l'hydrocarbure :

— 7. — En solution benzénique..... 84

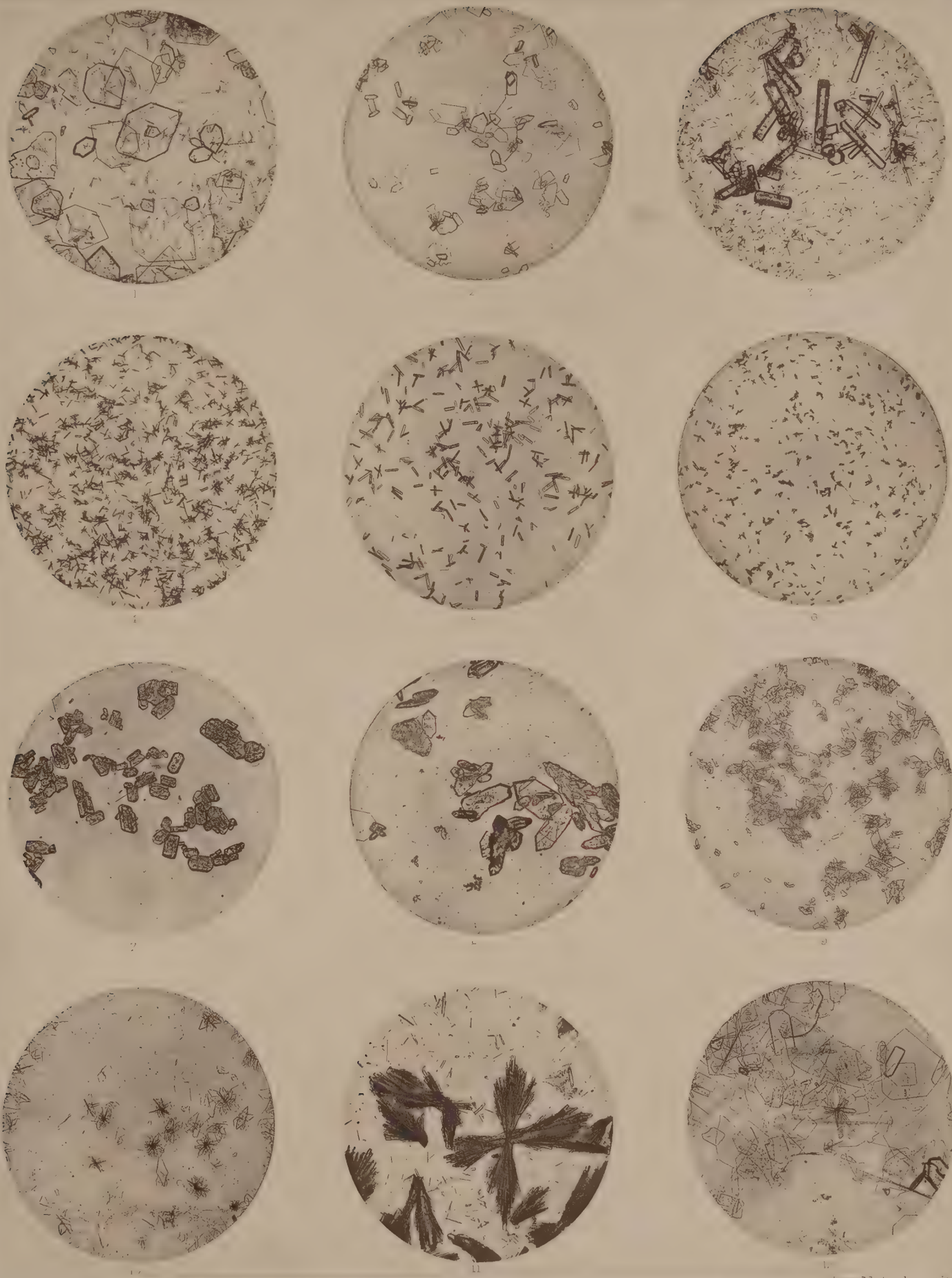
— 8. — En solution éthérée..... 84

— 9-10. — Cristaux d'hexachlorhydrate de squalène $C^{30}H^{50}6HCl$..... 81

Cristaux obtenus par l'action de l'acide picrique sur les huiles :

— 11. — Centrophorus calceus, solution benzénique..... 62

— 12. — Centrophorus squamosus, solution éthérée..... 62



Marcelet phot. Schutzenberger lith.

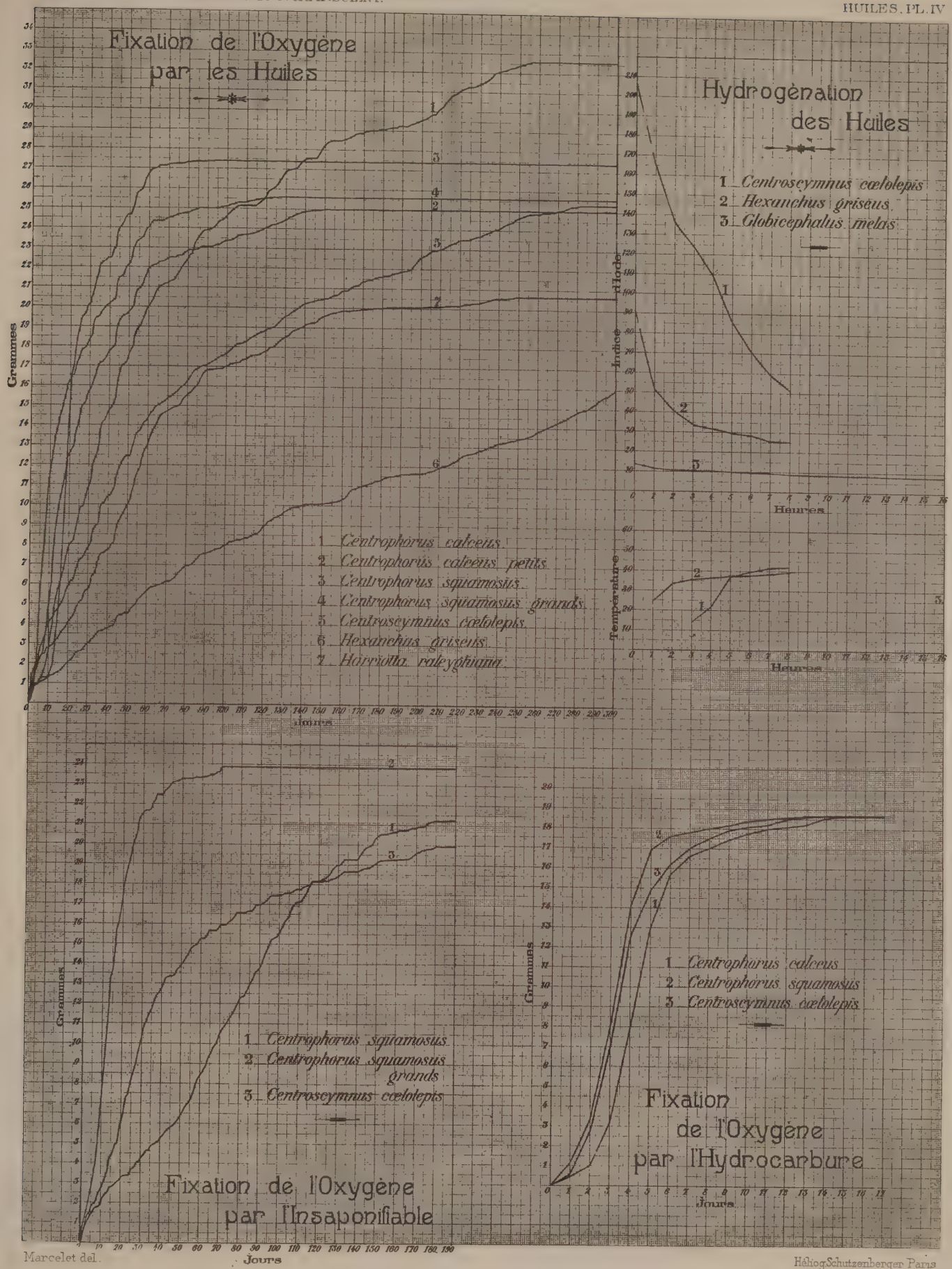
ÉTUDE DES HUILES D'ANIMAUX MARINS

LÉGENDE DE LA PLANCHE IV

Pages

Graphiques 46, 50, 66, 85

(Voir les détails sur les graphiques eux-mêmes).



Marcelet del. Héliog. Schutzenberger Paris

ÉTUDE DES HUILES D'ANIMAUX MARINS